

03-252
PCT/JP03/16951

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.12.03

REC'D 22 JAN 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 3月14日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-069915
[ST. 10/C]: [JP2003-069915]

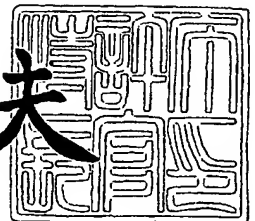
出 願 人
Applicant(s): 三菱レイヨン株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3105921

【書類名】 特許願

【整理番号】 P030044

【提出日】 平成15年 3月14日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 33/06

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20番1号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内

【氏名】 北池 幸雄

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20番1号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内

【氏名】 安部 善紀

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20番1号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内

【氏名】 北嶋 浩一郎

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20番1号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内

【氏名】 阿部 純一

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 20番1号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内

【氏名】 藤井 秀幸

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100123788

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮崎 昭夫

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 201087

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アクリル樹脂フィルム、および、これを含む積層成形品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 巾 20 mm の試験片を初期のチャック間距離 25 mm、速度 50 mm/min、温度 23℃ の条件で、終点のチャック間距離 33 mm となるように引張試験を行った後の試験片の JIS K 7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値と、前記引張試験前の試験片の JIS K 7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値との差が 30% 以下であり、

JIS K 5400 に基づき測定した鉛筆硬度が 2B 以上であり、
少なくとも片面の 60° 表面光沢度が 100% 以下であるアクリル樹脂フィルム。

【請求項 2】 ASTM D 648 に基づき測定した熱変形温度が 80℃ 以上である請求項 1 に記載のアクリル樹脂フィルム。

【請求項 3】 片面に絵柄層を有する請求項 1 または 2 に記載のアクリル樹脂フィルム。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載のアクリル樹脂フィルムが基材に積層されている積層成形品。

【請求項 5】 射出成形金型内で請求項 1～3 のいずれかに記載のアクリル樹脂フィルムに真空成形または圧空成形を施し、その後、同じ金型内で基材となる樹脂を射出成形し、前記アクリル樹脂フィルムと基材とを一体化することにより得られる請求項 4 に記載の積層成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アクリル樹脂フィルム、および、これを積層した積層成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】

低コストで成形品に意匠性を付与する方法として、インサート成形法や、イン

モールド成形法がある。インサート成形法は、印刷などの加飾を施したポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂などのシートまたはフィルムをあらかじめ真空成形などによって三次元の形状に成形し、不要なシートまたはフィルム部分を除去した後、射出成形金型内に移し、基材となる樹脂を射出成形することにより一体化させた成形品を得るものである。一方、インモールド成形法は、印刷などの加飾を施したポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂などのシートまたはフィルムを射出成形金型内に設置し、真空成形を施した後、同じ金型内で基材となる樹脂を射出成形することにより一体化させた成形品を得るものである。

【0003】

インサート成形またはインモールド成形に用いることができるアクリル樹脂フィルムとして、例えば、特許文献1、2には、特定の組成からなるゴム含有重合体と特定の組成からなる熱可塑性重合体とを特定の割合で含有するアクリル樹脂フィルム、あるいは、特定の組成からなるゴム含有重合体と特定の組成からなる熱可塑性重合体と艶消し剤とを特定の割合で含有するアクリル樹脂フィルムが開示されている。このようなアクリル樹脂フィルムは、成形品に加飾性を付与するばかりでなく、艶消し塗装の代替材料としての機能を有する。

【0004】

ところで、ゴムを含有するアクリル樹脂からなるアクリル樹脂フィルムは、耐候性、柔軟性、加工性における優れた特性を活かし、各種樹脂成形品、木工製品および金属成形品の表面に積層し、車輦内外装や、家具、ドア材、窓枠、巾木、浴室内装などの建材用途等の表皮材、マーキングフィルム、高輝度反射材被覆用フィルムとして使用されている。

【0005】

従来、上記用途に用いられるアクリル樹脂フィルム用原料としては、様々な樹脂組成物が提案され、実用化されている。例えば、特許文献3には、艶消し性に優れたアクリル樹脂フィルムを与える熱可塑性樹脂組成物として、特定構造の多層構造重合体と、特定の組成からなる水酸基を有する直鎖状重合体とからなる熱可塑性樹脂組成物が開示されている。また、特許文献4には、折曲白化性、耐衝

撃性などに優れ、印刷抜けを起こさない艶消し熱可塑性樹脂フィルムを与える熱可塑性樹脂組成物として、特定構造の多層構造重合体（アクリル樹脂）に、艶消し剤として、特定の組成からなり、特定の粒子径を有するアクリル系グラフト共重合体を配合した熱可塑性樹脂組成物が開示されている。

【0006】

近年、インサート成形法またはインモールド成形法により成形された、表層にアクリル樹脂フィルム層を有する部材が、車輛用途に用いられるようになってきている。

【0007】

インサート成形またはインモールド成形に用いることができるアクリル樹脂フィルムは、前述の通り、特許文献1、2などに開示されている。しかしながら、特許文献1、2に開示されているアクリル樹脂フィルムは、耐成形白化性に懸念がある。

【0008】

具体的には、

(1) インサート成形では、真空成形後にアクリル樹脂フィルムまたはアクリル樹脂フィルムを積層した積層シートを取り除くために、また、インモールド成形では、基材樹脂からはみ出したアクリル樹脂フィルムを取り除くために打ち抜き加工を行うと、成形品の端部で白化が生じ、成形品の意匠性が損なわれる、

(2) アンダーカットデザインの成形品を金型から取り外す際に白化が生じる、

(3) 文字等の凸デザインを有する成形品を得るために凹みのある金型を使用した場合、真空成形または圧空成形後も凹み部分ではアクリル樹脂フィルムが金型に追従せず、さらにアクリル樹脂フィルムの温度が T_g 以下の状態で基材樹脂を射出成形しなければならないため、樹脂圧によりフィルムが延伸されると白化が生じ、場合によっては割れてしまう、

といった懸念がある。

【0009】

このようなアクリル樹脂フィルムの耐成形白化性の問題により、特許文献1、2に開示されているアクリル樹脂フィルムは、打ち抜き加工の代わりに、手作業

ではみ出したフィルムを取り除く、デザイン上の制約がある、場合によっては白化した部分を再加熱して白味を取り除く作業工程が必要になるなど、工業的利用価値が低かった。

【0010】

一方、上記の特許文献3、4には、得られたアクリル樹脂フィルムのインサート成形またはインモールド成形に関する記載はない。また、特許文献3、4の実施例に記載されている組成のアクリル樹脂フィルムは、表面硬度および耐熱性が車輛用途としては必ずしも十分でない。

【0011】

【特許文献1】

特開平10-237261号公報

【特許文献2】

特開2002-361712号公報

【特許文献3】

特開平7-238202号公報

【特許文献4】

特開2001-81266号公報

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、インサート成形またはインモールド成形を施した時に成形品が白化せず、しかも、車輛用途に用いることができる表面硬度、耐熱性および艶消し性を有するアクリル樹脂フィルム、および、これを基材に積層した積層成形品を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は以下の本発明により解決できる。

【0014】

①巾20mmの試験片を初期のチャック間距離25mm、速度50mm/min、温度23℃の条件で、終点のチャック間距離33mmとなるように引張試験

を行った後の試験片の J I S K 7 1 3 6 (曇価の測定方法) の試験方法にて測定した値と、前記引張試験前の試験片の J I S K 7 1 3 6 (曇価の測定方法) の試験方法にて測定した値との差が 3 0 % 以下であり、

J I S K 5 4 0 0 に基づき測定した鉛筆硬度が 2 B 以上であり、
少なくとも片面の 6 0 ° 表面光沢度が 1 0 0 % 以下であるアクリル樹脂フィルム。

【0015】

② A S T M D 6 4 8 に基づき測定した熱変形温度が 8 0 ° C 以上である前記①のアクリル樹脂フィルム。

【0016】

③ 片面に絵柄層を有する前記①または②のアクリル樹脂フィルム。

【0017】

④ 前記①～③のいずれかのアクリル樹脂フィルムが基材に積層されている積層成形品。

【0018】

⑤ 射出成形金型内で前記①～③のいずれかのアクリル樹脂フィルムに真空成形または圧空成形を施し、その後、同じ金型内で基材となる樹脂を射出成形し、前記アクリル樹脂フィルムと基材とを一体化することにより得られる前記④の積層成形品。

【0019】

本発明のアクリル樹脂フィルムは、耐成形白化性、表面硬度および耐熱性の性能、艶消し性を両立させたものであり、従来の使用用途を飛躍的に広げることが可能である。

【0020】

本発明のアクリル樹脂フィルムは、特に、インサート成形またはインモールド成形を施した際の耐成形白化性に優れている。本発明のアクリル樹脂フィルムを用いることにより、打ち抜き加工の代わりに手作業ではみ出したフィルムを取り除く、デザイン上の制約がある、白化した部分を再加熱して白味を取り除く作業工程が必要であるといったことはなくなる。本発明のアクリル樹脂フィルムは、

工業的利用価値が極めて高いものである。

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明のアクリル樹脂フィルムは、巾20mmの試験片を初期のチャック間距離25mm、速度50mm/min、温度23℃の条件で、終点のチャック間距離33mmとなるように引張試験を行った後の試験片のJIS K7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値と、前記引張試験前の試験片のJIS K7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値との差が、30%以下である。前記引張試験後の試験片のJIS K7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値と、前記引張試験前の試験片のJIS K7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値との差は、10%以下がより好ましく、5%以下が特に好ましい。

【0022】

アクリル樹脂フィルムにインサート成形またはインモールド成形を施す工程で生じる成形白化は、上記の条件下での引張試験における、引張試験前の試験片のJIS K7136（曇価の測定方法）の試験方法で測定した値と、引張試験後の試験片のJIS K7136（曇価の測定方法）の試験方法で測定した値との差に対応している。前記引張試験前の試験片のJIS K7136（曇価の測定方法）の試験方法で測定した値と、前記引張試験後の試験片のJIS K7136（曇価の測定方法）の試験方法で測定した値との差が30%以下であるアクリル樹脂フィルムを用いた場合、インサート成形またはインモールド成形を施す工程で生じる成形白化が目立たなくなるため、印刷柄が消えることなく、また、意匠性が低下することなく成形品を得ることができる。

【0023】

また、本発明のアクリル樹脂フィルムは、JIS K5400に基づき測定した鉛筆硬度が2B以上である。鉛筆硬度は、HB以上がより好ましく、F以上が特に好ましい。

【0024】

鉛筆硬度が2B以上のアクリル樹脂フィルムは、インサート成形またはインモ

ールド成形を施す工程中に傷が付きにくく、擦傷による外観不良を起こすことが少ない。さらには、成形品の耐擦傷性も良好である。そのため、本発明のアクリル樹脂フィルムは、ドアウエストガーニッシュ、フロントコントロールパネル、パワーウィンドウスイッチパネル、エアバッグカバーなど、各種車両用部材に好適に使用することができる。

【0025】

また、車両用途に使用する場合、アクリル樹脂フィルムの鉛筆硬度がHB以上であれば、フロントコントロールパネルなどの擦傷の可能性が高い部位により好適に使用することができる。そのため、用途拡大の観点から、鉛筆硬度がHB以上のアクリル樹脂フィルムは、工業上さらに有用である。

【0026】

さらに、アクリル樹脂フィルムの鉛筆硬度がF以上であれば、ガーゼなど表面の粗い布で擦傷しても傷が目立たず、鉛筆硬度が2Hのアクリル樹脂フィルムを用いた成形品と同等の実用上の耐擦傷性能を付与することができる。そのため、鉛筆硬度がF以上のアクリル樹脂フィルムは、工業的利用価値がさらに高い。

【0027】

また、本発明のアクリル樹脂フィルムは、少なくとも片面の60°表面光沢度が100%以下である。少なくとも片面の60°表面光沢度は、50%以下がより好ましく、20%以下が特に好ましい。

【0028】

少なくとも片面の60°表面光沢度が100%以下のアクリル樹脂フィルムは、優れた意匠性、艶消し外観を有する。

【0029】

本発明のアクリル樹脂フィルムは、ASTM D648に基づき測定した熱変形温度が80℃以上であることが好ましく、90℃以上であることがより好ましい。

【0030】

熱変形温度が80℃以上の場合、高温で長時間曝露した際に、アクリル樹脂フィルム表面の艶消し性の変化が小さい。そのため、熱変形温度が80℃以上のア

クリル樹脂フィルムは、さらに工業的利用価値が高い。

【0031】

また、車輛用途に使用する場合、アクリル樹脂フィルムの熱変形温度が90℃以上であれば、フロントコントロールパネルなど、車内で直射日光を受ける部分により好適に使用することができる。そのため、用途がさらに拡大するという観点から、熱変形温度は90℃以上であることがより好ましい。

【0032】

このような本発明のアクリル樹脂フィルムは、特に限定されるわけではないが、以下に示す多層構造重合体(I)、または、多層構造重合体(I)とメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする熱可塑性重合体(II)とからなる樹脂組成物(III)、または、多層構造重合体(I)あるいは樹脂組成物(III)100質量部に対して艶消し剤0.1~40質量部を含有する樹脂組成物(IV)から得られる。

【0033】

(1) 多層構造重合体(I)

多層構造重合体(I)は、下記の最内層重合体(I-A)、最内層重合体(I-A)とは異なる組成の中間層重合体(I-B)および最外層重合体(I-C)の重合体層から構成されるものである。

【0034】

最内層重合体(I-A)は、

- | | |
|----------------------------|-------------|
| (I-A1) アクリル酸アルキルエステル | 50~99.9質量%、 |
| (I-A2) メタクリル酸アルキルエステル | 0~49.9質量%、 |
| (I-A3) 共重合可能な二重結合を有する他の単量体 | 0~20質量%、 |
| (I-A4) 多官能性単量体 | 0~10質量%、 |
| (I-A5) グラフト交叉剤 | 0.1~5質量% |

を(共)重合して得られるものである。

【0035】

中間層重合体(I-B)は、

- | | |
|----------------------|------------|
| (I-B1) アクリル酸アルキルエステル | 9.9~90質量%、 |
|----------------------|------------|

(I-B2) メタクリル酸アルキルエステル 9.9～90質量%、
(I-B3) 共重合可能な二重結合を有する他の単量体 0～20質量%、
(I-B4) 多官能性単量体 0～10質量%、
(I-B5) グラフト交叉剤 0.1～5質量%
を共重合して得られるものである。

【0036】

最外層重合体 (I-C) は、

(I-C1) メタクリル酸アルキルエステル 80～100質量%、
(I-C2) アクリル酸アルキルエステル 0～20質量%、
(I-C3) 共重合可能な二重結合を有する他の単量体 0～20質量%
を (共) 重合して得られるものである。

【0037】

なお、ここで「異なる組成」とは、各重合体を形成するアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、共重合可能な二重結合を有する他の単量体、多官能性単量体およびグラフト交叉剤の種類および／または量が異なることをいう。

【0038】

中間層重合体 (I-B) 単独の Tg は、25～100℃であることが好ましい。

【0039】

ここで、多官能性単量体とは、同程度の共重合性の二重結合を1分子内に2個以上有する単量体と定義する。また、グラフト交叉剤とは、異なる共重合性の二重結合を1分子内に2個以上有する単量体と定義する。

【0040】

最内層重合体 (I-A) について説明する。

【0041】

最内層重合体 (I-A) を構成する成分 (I-A1) のアクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよい。その具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、ア

クリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸 n-オクチル等が挙げられる。これらは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。成分 (I-A 1) のアクリル酸アルキルエステルとしては、中でも、アクリル酸 n-ブチルが好ましい。

【0042】

最内層重合体 (I-A) を構成する成分 (I-A 2) のメタクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよい。その具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n-ブチル等が挙げられる。これらは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。成分 (I-A 2) のメタクリル酸アルキルエステルとしては、中でも、メタクリル酸メチルが好ましい。

【0043】

最内層重合体 (I-A) を構成する成分 (I-A 3) の共重合可能な二重結合を有する他の単量体としては、低級アルコキシアクリレート、シアノエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル性単量体、スチレン、アルキル置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。これらは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。

【0044】

最内層重合体 (I-A) を構成する成分 (I-A 4) の多官能性単量体は、必要に応じて用いればよい。成分 (I-A 4) の多官能性単量体としては、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート等のアルキレングリコールジメタクリレートが好ましい。また、成分 (I-A 4) の多官能性単量体としては、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等のポリビニルベンゼン等も使用可能である。これらは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。成分 (I-A 4) の多官能性単量体としては、中でも、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレートが好ましい。

【0045】

多官能性単量体が全く作用しない場合でも、グラフト交叉剤が存在する限り、かなり安定な多層構造重合体を与える。例えば、熱間強度等が厳しく要求されたりする場合など、その添加目的に応じて任意に多官能性単量体の添加を行えばよい。

【0046】

最内層重合体 (I-A) を構成する成分 (I-A5) のグラフト交叉剤としては、共重合性の α , β -不飽和カルボン酸またはジカルボン酸のアリル、メタリルまたはクロチルエステル等が挙げられる。特に、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸またはフマル酸のアクリルエステルが好ましい。中でも、メタクリル酸アリルエステルが優れた効果を奏し、好ましい。その他、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等も有効である。これらは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。

【0047】

成分 (I-A5) のグラフト交叉剤は、主としてそのエステルの共役不飽和結合がアリル基、メタリル基またはクロチル基よりはるかに速く反応し、化学的に結合する。アリル基、メタリル基またはクロチル基の実質上かなりの部分は、次層重合体の重合中に有効に働き、隣接二層間にグラフト結合を与える。

【0048】

最内層重合体 (I-A) を与える単量体組成物中のアクリル酸アルキルエステル (I-A1) の含有量は、50～99.9質量%が好ましい。最内層重合体 (I-A) を与える単量体組成物中のアクリル酸アルキルエステル (I-A1) の含有量は、得られるアクリル樹脂フィルムの耐成形白化性の観点から、55質量%以上がより好ましく、60質量%以上が特に好ましい。また、最内層重合体 (I-A) を与える単量体組成物中のアクリル酸アルキルエステル (I-A1) の含有量は、得られるアクリル樹脂フィルムの表面硬度の観点から、79.9質量%以下がより好ましく、69.9質量%以下が特に好ましい。

【0049】

最内層重合体 (I-A) を与える単量体組成物中のメタクリル酸アルキルエステル (I-A2) の含有量は、0～49.9質量%が好ましい。最内層重合体 (

I-A) を与える単量体組成物中のメタクリル酸アルキルエステル (I-A2) の含有量は、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上が特に好ましい。また、最内層重合体 (I-A) を与える単量体組成物中のメタクリル酸アルキルエステル (I-A2) の含有量は、44.9質量%以下がより好ましく、39.9質量%以下が特に好ましい。

【0050】

最内層重合体 (I-A) を与える単量体組成物中の共重合可能な二重結合を有する他の単量体 (I-A3) の含有量は、0~20質量%が好ましい。最内層重合体 (I-A) を与える単量体組成物中の共重合可能な二重結合を有する他の単量体 (I-A3) の含有量は、15質量%以下がより好ましい。

【0051】

最内層重合体 (I-A) を与える単量体組成物中の多官能性単量体 (I-A4) の含有量は、0~10質量%が好ましい。最内層重合体 (I-A) を与える単量体組成物中の多官能性単量体 (I-A4) の含有量は、0.1質量%以上がより好ましい。また、最内層重合体 (I-A) を与える単量体組成物中の多官能性単量体 (I-A4) の含有量は、6質量%以下がより好ましい。

【0052】

最内層重合体 (I-A) を与える単量体組成物中のグラフト交叉剤 (I-A5) の含有量は、0.1~5質量%が好ましい。グラフト交叉剤 (I-A5) の含有量を0.1質量%以上とすることにより、透明性等の光学的物性を低下させずに、得られる多層構造重合体 (I) を成形することができる。また、グラフト交叉剤 (I-A5) の含有量を5質量%以下とすることにより、多層構造重合体 (I) により十分な柔軟性、強靭さを付与することができる。最内層重合体 (I-A) を与える単量体組成物中のグラフト交叉剤 (I-A5) の含有量は、0.5質量%以上がより好ましい。また、最内層重合体 (I-A) を与える単量体組成物中のグラフト交叉剤 (I-A5) の含有量は、2質量%以下がより好ましい。

【0053】

最内層重合体 (I-A) 単独の T_g は、特に限定されるわけではないが、10℃以下が好ましく、0℃以下がより好ましい。最内層重合体 (I-A) 単独の T

gが10℃以下の場合、得られる多層構造重合体(I)はより好ましい耐衝撃性を発現する。

【0054】

多層構造重合体(I)中の最内層重合体(I-A)の含有量は、15～50質量%が好ましい。最内層重合体(I-A)の含有量を15質量%以上とすることにより、得られるアクリル樹脂フィルムにより優れた耐成形白化性を付与することができ、製膜性とインサート成形および／またはインモールド成形可能な靱性とを両立させることができる。また、最内層重合体(I-A)の含有量を50質量%以下とすることにより、車輛用途としてより十分な表面硬度と耐熱性とを兼ね備えたアクリル樹脂フィルムが得られる。多層構造重合体(I)中の最内層重合体(I-A)の含有量は、35質量%以下がより好ましい。

【0055】

最内層重合体(I-A)は、単層でもよく、2層以上でもよい。最内層重合体(I-A)は、2層形成であることが好ましい。

【0056】

最内層重合体(I-A)が2層からなる場合、特に限定はされないが、最内層重合体(I-A)中の2層の単量体構成比は異なっていることが好ましい。

【0057】

最内層重合体(I-A)が2層からなる場合、得られるアクリル樹脂フィルムの耐成形白化性、耐衝撃性および表面硬度の観点から、内側層(I-A-1)のT_gは、外側層(I-A-2)のT_gよりも低いことが好ましい。具体的には、内側層(I-A-1)のT_gは、耐成形白化性および耐衝撃性の観点から、-30℃未満が好ましく、外側層(I-A-2)のT_gは、表面硬度の観点から、-15℃～10℃が好ましい。

【0058】

また、最内層重合体(I-A)が2層からなる場合、表面硬度の観点から、最内層重合体(I-A)中の内側層(I-A-1)の含有量は1～20質量%が好ましく、外側層(I-A-2)の含有量は80～99質量%が好ましい。

【0059】

中間層重合体 (I-B) について説明する。

【0060】

中間層重合体 (I-B) を構成する成分 (I-B 1) のアクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよい。その具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸 n-オクチル等が挙げられる。これらは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。成分 (I-B 1) のアクリル酸アルキルエステルとしては、中でも、アクリル酸メチル、アクリル酸 n-ブチルが好ましい。

【0061】

中間層重合体 (I-B) を構成する成分 (I-B 2) のメタクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよい。その具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n-ブチル等が挙げられる。これらは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。成分 (I-B 2) のメタクリル酸アルキルエステルとしては、中でも、メタクリル酸メチルが好ましい。

【0062】

中間層重合体 (I-B) を構成する成分 (I-B 3) の共重合可能な二重結合を有する他の単量体としては、低級アルコキシアクリレート、シアノエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル性単量体、スチレン、アルキル置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。これらは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。

【0063】

中間層重合体 (I-B) を構成する成分 (I-B 4) の多官能性単量体は、必要に応じて用いればよい。成分 (I-B 4) の多官能性単量体としては、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート等のアルキレングリコールジメタクリレートが好ましい。また、成分

(I-B 4) の多官能性単量体としては、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等のポリビニルベンゼン等も使用可能である。これらは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。成分 (I-B 4) の多官能性単量体としては、中でも、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレートが好ましい。

【0064】

多官能性単量体が全く作用しない場合でも、グラフト交叉剤が存在する限り、かなり安定な多層構造重合体を与える。例えば、熱間強度等が厳しく要求されたりする場合など、その添加目的に応じて任意に多官能性単量体の添加を行えばよい。

【0065】

中間層重合体 (I-B) を構成する成分 (I-B 5) のグラフト交叉剤としては、共重合性の α , β -不飽和カルボン酸またはジカルボン酸のアリル、メタリルまたはクロチルエステル等が挙げられる。特に、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸またはフマル酸のアクリルエステルが好ましい。中でも、メタクリル酸アリルエステルが優れた効果を奏し、好ましい。その他、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等も有効である。これらは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。

【0066】

成分 (I-B 5) のグラフト交叉剤は、主としてそのエステルの共役不飽和結合がアリル基、メタリル基またはクロチル基よりはるかに速く反応し、化学的に結合する。アリル基、メタリル基またはクロチル基の実質上かなりの部分は、次層重合体の重合中に有効に働き、隣接二層間にグラフト結合を与える。

【0067】

中間層重合体 (I-B) を与える単量体組成物中のアクリル酸アルキルエステル (I-B 1) の含有量は、9.9~90質量%が好ましい。中間層重合体 (I-B) を与える単量体組成物中のアクリル酸アルキルエステル (I-B 1) の含有量は、得られるアクリル樹脂フィルムの耐成形白化性、表面硬度および耐熱性の観点から、19.9質量%以上がより好ましく、29.9質量%以上が特に好ましい。また、中間層重合体 (I-B) を与える単量体組成物中のアクリル酸ア

ルキルエステル (I-B 1) の含有量は、60 質量%以下がより好ましく、50 質量%以下が特に好ましい。

【0068】

中間層重合体 (I-B) を与える単量体組成物中のメタクリル酸アルキルエステル (I-B 2) の含有量は、9.9~90 質量%が好ましい。中間層重合体 (I-B) を与える単量体組成物中のメタクリル酸アルキルエステル (I-B 2) の含有量は、得られるアクリル樹脂フィルムの耐成形白化性、表面硬度および耐熱性の観点から、39.9 質量%以上がより好ましく、49.9 質量%以上が特に好ましい。また、中間層重合体 (I-B) を与える単量体組成物中のメタクリル酸アルキルエステル (I-B 2) の含有量は、80 質量%以下がより好ましく、70 質量%以下が特に好ましい。

【0069】

中間層重合体 (I-B) を与える単量体組成物中の共重合可能な二重結合を有する他の単量体 (I-B 3) の含有量は、0~20 質量%が好ましい。中間層重合体 (I-B) を与える単量体組成物中の共重合可能な二重結合を有する他の単量体 (I-B 3) の含有量は、15 質量%以下がより好ましい。

【0070】

中間層重合体 (I-B) を与える単量体組成物中の多官能性単量体 (I-B 4) の含有量は、0~10 質量%が好ましい。中間層重合体 (I-B) を与える単量体組成物中の多官能性単量体 (I-B 4) の含有量は、6 質量%以下がより好ましい。

【0071】

中間層重合体 (I-B) を与える単量体組成物中のグラフト交叉剤 (I-B 5) の含有量は、0.1~5 質量%が好ましい。グラフト交叉剤 (I-B 5) の含有量を 0.1 質量%以上とすることにより、透明性等の光学的物性を低下させずに、得られる多層構造重合体 (I) を成形することができる。また、グラフト交叉剤 (I-B 5) の含有量を 5 質量%以下とすることにより、多層構造重合体 (I) により十分な柔軟性、強靱さを付与することができる。中間層重合体 (I-B) を与える単量体組成物中のグラフト交叉剤 (I-B 5) の含有量は、0.5

質量%以上がより好ましい。また、中間層重合体 (I-B) を与える単量体組成物中のグラフト交叉剤 (I-B5) の含有量は、2 質量%以下がより好ましい。

【0072】

中間層重合体 (I-B) 単独の T_g は、25～100℃の範囲であることが好ましい。 T_g が 25℃以上の場合、得られるアクリル樹脂フィルムの表面硬度および耐熱性が車輛用途としてより十分なレベルとなる。また、 T_g が 100℃以下の場合、耐成形白化性および製膜性がより良好なアクリル樹脂フィルムが得られる。中間層重合体 (I-B) 単独の T_g は、40℃以上がより好ましく、50℃以上が特に好ましい。また、中間層重合体 (I-B) 単独の T_g は、80℃以下がより好ましく、70℃以下が特に好ましい。

【0073】

このように、特定の組成および T_g の中間層重合体 (I-B) を設けることにより、これまで実現困難であった、耐成形白化性、表面硬度および耐熱性を両立させたアクリル樹脂フィルムを得ることができる。

【0074】

多層構造重合体 (I) 中の中間層重合体 (I-B) の含有量は、特に限定されるわけではないが、5～35 質量%が好ましい。この範囲内にすることにより、上述の耐成形白化性、表面硬度および耐熱性を両立するために重要な中間層重合体 (I-B) の機能をより十分に発現させることができると共に、得られるアクリル樹脂フィルムのその他の物性、例えば、製膜性、インサート成形およびインモールド成形可能な靱性を付与することができる。多層構造重合体 (I) 中の中間層重合体 (I-B) の含有量は、20 質量%以下がより好ましい。

【0075】

中間層重合体 (I-B) は、通常、単層であるが、2 層以上とすることもできる。

【0076】

最外層重合体 (I-C) について説明する。

【0077】

最外層重合体 (I-C) を構成する成分 (I-C1) のメタクリル酸アルキル

エステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよい。その具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル等が挙げられる。これらは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。成分 (I-C1) のメタクリル酸アルキルエステルとしては、中でも、メタクリル酸メチルが好ましい。

【0078】

最外層重合体 (I-C) を構成する成分 (I-C2) のアクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよい。その具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸 *n*-オクチル等が挙げられる。これらは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。成分 (I-C2) のアクリル酸アルキルエステルとしては、中でも、アクリル酸メチル、アクリル酸 *n*-ブチルが好ましい。

【0079】

最外層重合体 (I-C) を構成する成分 (I-C3) の共重合可能な二重結合を有する他の単量体としては、低級アルコキシアクリレート、シアノエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル性単量体、スチレン、アルキル置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。これらは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。

【0080】

最外層重合体 (I-C) を与える単量体組成物中のメタクリル酸アルキルエステル (I-C1) の含有量は、80~100質量%が好ましい。最外層重合体 (I-C) を与える単量体組成物中のメタクリル酸アルキルエステル (I-C1) の含有量は、得られるアクリル樹脂フィルムの表面硬度および耐熱性の観点から、90質量%以上がより好ましく、93質量%以上が特に好ましい。また、最外層重合体 (I-C) を与える単量体組成物中のメタクリル酸アルキルエステル (I-C1) の含有量は、99質量%以下がより好ましい。

【0081】

最外層重合体 (I-C) を与える単量体組成物中のアクリル酸アルキルエステル (I-C2) の含有量は、0～20質量%が好ましい。最外層重合体 (I-C) を与える単量体組成物中のアクリル酸アルキルエステル (I-C2) の含有量は、1質量%以上がより好ましい。また、最外層重合体 (I-C) を与える単量体組成物中のアクリル酸アルキルエステル (I-C2) の含有量は、10質量%以下がより好ましく、7質量%以下が特に好ましい。

【0082】

最外層重合体 (I-C) を与える単量体組成物中の共重合可能な二重結合を有する他の単量体 (I-C3) の含有量は、0～20質量%が好ましい。最外層重合体 (I-C) を与える単量体組成物中の共重合可能な二重結合を有する他の単量体 (I-C3) の含有量は、15質量%以下がより好ましい。

【0083】

最外層重合体 (I-C) の重合時に連鎖移動剤を使用し、最外層重合体 (I-C) の分子量を調整することもできる。

【0084】

連鎖移動剤は、通常ラジカル重合に用いられるものの中から選択して用いることができる。その具体例としては、炭素数2～20のアルキルメルカプタン、メルカプト酸類、チオフェノール、四塩化炭素等が挙げられる。これらは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。

【0085】

連鎖移動剤を使用する場合、最外層重合体 (I-C) を与える単量体組成物中の連鎖移動剤の含有量は、単量体 (I-C1)、単量体 (I-C2) および単量体 (I-C3) の合計100質量部に対して、0.01～5質量部が好ましい。最外層重合体 (I-C) を与える単量体組成物中の連鎖移動剤の含有量は、単量体 (I-C1)、単量体 (I-C2) および単量体 (I-C3) の合計100質量部に対して、0.2質量部以上がより好ましく、0.4質量部以上が特に好ましい。

【0086】

最外層重合体 (I-C) 単独のT_gは、特に限定されるわけではないが、60

℃以上が好ましく、80℃以上がより好ましく、90℃以上が特に好ましい。最外層重合体（I-C）単独のT_gが60℃以上の場合、車輛用途により適した表面硬度および耐熱性を有するアクリル樹脂フィルムが得られる。

【0087】

多層構造重合体（I）中の最外層重合体（I-C）の含有量は、特に限定されるわけではないが、15～80質量%が好ましい。最外層重合体（I-C）の含有量を15質量%以上とすることにより、より十分な表面硬度および耐熱性を有するアクリル樹脂フィルムが得られる。また、最外層重合体（I-C）の含有量を80質量%以下とすることにより、得られるアクリル樹脂フィルムにより優れた耐成形白化性、インサート成形およびインモールド成形可能な靱性を付与することができる。多層構造重合体（I）中の最外層重合体（I-C）の含有量は、45質量%以上がより好ましい。

【0088】

最外層重合体（I-C）は、通常、単層であるが、2層以上とすることもできる。

【0089】

多層構造重合体（I）は、上記のような最内層重合体（I-A）、中間層重合体（I-B）および最外層重合体（I-C）の重合体層から構成される。

【0090】

多層構造重合体（I）のゲル含有率は、より優れた耐成形白化性を得る観点から、50%以上が好ましく、60%以上がより好ましい。

【0091】

ここで、ゲル含有率とは、所定量（抽出前質量）の重合体をアセトン溶媒中、還流下で抽出処理し、この処理液を遠心分離により分別して、アセトン不溶分を乾燥した後、質量を測定し（抽出後質量）、下記の式にて算出した値のものである：

$$\text{ゲル含有率 (\%)} = \text{抽出後質量 (g)} / \text{抽出前質量 (g)} \times 100。$$

【0092】

耐成形白化性の観点からは、多層構造重合体（I）のゲル含有率は大きい程好

ましいが、易成形性の観点からは、ある量以上のフリーポリマーが存在することが好ましい。具体的には、多層構造重合体 (I) のゲル含有率は 80% 以下が好ましい。

【0093】

多層構造重合体 (I) を製造するに際しては、多層構造重合体 (I) の平均粒子径は、 $0.03\ \mu\text{m} \sim 0.3\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。多層構造重合体 (I) の平均粒子径は、得られるアクリル樹脂フィルムの機械的特性の観点から、 $0.07\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.09\ \mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。また、多層構造重合体 (I) の平均粒子径は、耐成形白化性および透明性の観点から、 $0.15\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.13\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

【0094】

多層構造重合体 (I) の製造方法としては、乳化重合法による逐次多段重合法が好ましいが、特にこれに制限されることはなく、例えば、乳化重合後、最外層重合体 (I-C) の重合時に懸濁重合系に転換させる乳化懸濁重合法によっても多層構造重合体 (I) を製造することができる。

【0095】

多層構造重合体 (I) を乳化重合により製造する場合、特に限定されるわけではないが、多層構造重合体 (I) 中の最内層重合体 (I-A) を与える単量体あるいは単量体混合物を水および界面活性剤と混合して調製した乳化液を反応器に供給し、重合した後、中間層重合体 (I-B) を与える単量体混合物を反応器に供給して重合し、次いで、最外層重合体 (I-C) を与える単量体あるいは単量体混合物を反応器に供給して重合する方法が好ましい。

【0096】

最内層重合体 (I-A) を与える単量体あるいは単量体混合物をあらかじめ水および界面活性剤と混合して乳化液を調製し、この調製した乳化液を反応器に供給して単量体を重合することにより、特にアセトン中に分散させた際に、その分散液中に存在する直径 $55\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の数が多層構造重合体 (I) 100 g 当たり 0~50 個である多層構造重合体 (I) を容易に得ることができる。このようにして得られた多層構造重合体 (I) を原料に用いたアクリル樹脂フィルム

は、フィルム中のフィッシュアイ数が少ないという特性を有し、特に印刷抜けが発生しやすい印圧の低い淡色の木目柄やメタリック調、漆黒調等のベタ刷りのグラビア印刷を施した場合でも、印刷抜けが少なく、より高いレベルでの印刷性を有する。

【0097】

乳化液を調製する際に使用する界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系およびノニオン系の界面活性剤が使用できるが、特にアニオン系の界面活性剤が好ましい。

【0098】

アニオン系界面活性剤としては、ロジン石鹼、オレイン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、N-ラウロイルザルコシン酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム系等のカルボン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の硫酸エステル塩、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム系等のスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸ナトリウム系等のリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸ナトリウム系等のリン酸エステル塩等が挙げられる。これらは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。界面活性剤としては、中でも、特に昨今問題となっている内分泌かく乱化学物質からの生態系保全の観点から、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸ナトリウム系等のリン酸エステル塩が好ましい。

【0099】

上記界面活性剤の好ましい具体例としては、三洋化成工業社製のNC-718、東邦化学工業社製のフォスファノールLS-529、フォスファノールRS-610NA、フォスファノールRS-620NA、フォスファノールRS-630NA、フォスファノールRS-640NA、フォスファノールRS-650NA、フォスファノールRS-660NA、花王社製のラテムルP-0404、ラテムルP-0405、ラテムルP-0406、ラテムルP-0407等が挙げられる。

【0100】

なお、界面活性剤の添加量は、重合条件等に応じて適宜決めればよい。

【0101】

乳化液を調製する方法としては、水中に単量体あるいは単量体混合物を仕込んだ後、界面活性剤を投入する方法、水中に界面活性剤を仕込んだ後、単量体あるいは単量体混合物を投入する方法、単量体あるいは単量体混合物中に界面活性剤を仕込んだ後、水を投入する方法等が挙げられる。乳化液を調製する方法としては、中でも、水中に単量体あるいは単量体混合物を仕込んだ後、界面活性剤を投入する方法、水中に界面活性剤を仕込んだ後、単量体あるいは単量体混合物を投入する方法が好ましい。

【0102】

最内層重合体（I-A）を与える単量体あるいは単量体混合物を水および界面活性剤と混合して乳化液を調製するための混合装置としては、攪拌翼を備えた攪拌機や、ホモジナイザー、ホモミキサー等の各種強制乳化装置、膜乳化装置等が挙げられる。

【0103】

調製する乳化液としては、W/O型、O/W型のいずれの分散構造でも使用することができるが、特に、水中に単量体あるいは単量体混合物の油滴が分散したO/W型で、分散相の油滴の直径が $100\mu\text{m}$ 以下である乳化液が好ましい。

【0104】

多層構造重合体を構成する最内層重合体（I-A）、中間層重合体（I-B）および最外層重合体（I-C）を形成する際に使用する重合開始剤としては、公知のものいずれも使用することができる。重合開始剤としては、過酸化物、アゾ系開始剤、または、酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が好ましい。重合開始剤としては、中でも、レドックス系開始剤が好ましく、特に、硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキサイドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。

【0105】

重合開始剤の添加方法は、水相、単量体相のいずれか片方または双方に添加す

る方法を用いることができる。

【0106】

なお、重合開始剤の添加量は、重合条件等に応じて適宜決めればよい。

【0107】

多層構造重合体 (I) を得る方法としては、特に、反応器に仕込んだ硫酸第一鉄、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩およびロンガリットを含む水溶液を重合温度にまで昇温した後、最内層重合体 (I-A) を与える単量体あるいは単量体混合物を水および界面活性剤と混合して調製した乳化液を反応器に供給して重合し、次いで、過氧化物等の重合開始剤を含む中間層重合体 (I-B) を与える単量体混合物を反応器に供給して重合し、次いで、最外層重合体 (I-C) を与える単量体あるいは単量体混合物を反応器に供給して重合する方法が好ましい。

【0108】

なお、重合温度は、用いる重合開始剤の種類や量によって異なるが、通常、40℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく、また、120℃以下が好ましく、95℃以下がより好ましい。

【0109】

上記の方法により得られる多層構造重合体 (I) を含むポリマーラテックスは、必要に応じて、濾材を配した濾過装置を用いて処理することができる。この濾過処理は、重合中に発生するスケールをラテックスから除去するため、および／または、重合原料中に混入している夾雑物や重合中に外部から混入する夾雑物をラテックスから除去するためのものである。この濾過処理は、行うことがより好ましい。

【0110】

この濾過処理において使用される濾材を配した濾過装置としては、袋状のメッシュフィルターを利用したISP フィルターズ・ピーターイー・リミテッド社のGAF フィルターシステム、円筒型濾過室内の内側面に円筒型の濾材を配し、該濾材内に攪拌翼を配した遠心分離型濾過装置、濾材が該濾材面に対して水平の円運動および垂直の振幅運動をする振動型濾過装置が好ましい。

【0111】

多層構造重合体 (I) は、上記の方法により得られるポリマーラテックスから多層構造重合体 (I) を回収することによって得ることができる。ポリマーラテックスから多層構造重合体 (I) を回収する方法としては、特に限定されるわけではないが、塩析または酸析凝固、噴霧乾燥、凍結乾燥等の方法が挙げられる。これにより、多層構造重合体 (I) は粉状で回収される。

【0112】

ポリマーラテックスから多層構造重合体 (I) を回収するに際して、金属塩を用いて塩析処理する場合は、最終的に得られる多層構造重合体 (I) 中の残存金属含有量を 800 ppm 以下にすることが好ましい。特に、マグネシウム、ナトリウム等の水との親和性の強い金属塩を塩析剤として使用する場合、その残存金属含有量が多くなり過ぎると、最終的に得られた多層構造重合体 (I) を原料としたアクリル樹脂フィルムは沸騰水中に浸漬する際に白化現象を生じ、実用上問題となることがある。なお、カルシウム系凝固あるいは硫酸系凝固を行うと、比較的良好な傾向が得られるが、いずれの場合も、より優れた耐水白化性を与える点からは、残存金属量を 800 ppm 以下にすることが好ましく、微量であるほど好ましい。

【0113】

(2) 熱可塑性重合体 (II)

本発明において、アクリル樹脂フィルムは、上記の多層構造重合体 (I) 単独から得ることができるが、多層構造重合体 (I) と以下に示す熱可塑性重合体 (II) とからなる樹脂組成物 (III) から得ることもできる。

【0114】

熱可塑性重合体 (II) は、メタクリル酸アルキルエステルを主成分としている。熱可塑性重合体 (II) としては、具体的には、炭素数 1~4 のメタクリル酸アルキルエステル 50~100 質量%と、アクリル酸アルキルエステル 0~50 質量%と、これらと共重合可能な二重結合を有する他の単量体 0~50 質量%とを (共) 重合して得られるものであり、還元粘度 (重合体 0.1 g をクロロホルム 100 mL に溶解し、25℃で測定) が 0.15 g/L 以下である重合体が好ま

しい。

【0115】

熱可塑性重合体 (II) を構成するメタクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよい。その具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル等が挙げられる。これらは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。メタクリル酸アルキルエステルとしては、中でも、メタクリル酸メチルが好ましい。

【0116】

熱可塑性重合体 (II) を構成するアクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよい。その具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 *n*-ブチル等が挙げられる。これらは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。アクリル酸アルキルエステルとしては、中でも、アクリル酸メチルが好ましい。

【0117】

熱可塑性重合体 (II) を構成する共重合可能な二重結合を有する他の単量体としては、公知のものいずれも使用することができる。共重合可能な二重結合を有する他の単量体は単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。

【0118】

熱可塑性重合体 (II) を与える単量体組成物中のメタクリル酸アルキルエステルの含有量は、得られるアクリル樹脂フィルムの表面硬度および耐熱性の観点から、50～100質量%が好ましい。熱可塑性重合体 (II) を与える単量体組成物中のメタクリル酸アルキルエステルの含有量は、80質量%以上がより好ましく、また、99.9質量%以下がより好ましい。

【0119】

熱可塑性重合体 (II) を与える単量体組成物中のアクリル酸アルキルエステルの含有量は、得られるアクリル樹脂フィルムの製膜性の観点、より優れたインサート成形およびインモールド成形可能な靱性を付与する観点から、0～50質量%が好ましい。熱可塑性重合体 (II) を与える単量体組成物中のアクリル酸アルキルエステルの含有量は、0.1質量%以上がより好ましく、また、20質量%

以下がより好ましい。

【0120】

熱可塑性重合体 (II) の還元粘度 (重合体 0.1 g をクロロホルム 100 mL に溶解し、25℃で測定) は、得られるアクリル樹脂フィルムのインサート成形性およびインモールド成形性、製膜性の観点から、0.15 g/L 以下が好ましく、0.1 g/L 以下がより好ましい。また、熱可塑性重合体 (II) の還元粘度 (重合体 0.1 g をクロロホルム 100 mL に溶解し、25℃で測定) は、製膜性の観点から、0.01 g/L 以上が好ましい。

【0121】

熱可塑性重合体 (II) の製造方法は特に限定されず、通常の懸濁重合、乳化重合、塊状重合等の方法で重合することができる。

【0122】

(3) 樹脂組成物 (III)

樹脂組成物 (III) は、上記の多層構造重合体 (I) と、上記のメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする熱可塑性重合体 (II) とからなる。

【0123】

樹脂組成物 (III) は、多層構造重合体 (I) 1～99 質量%と、熱可塑性重合体 (II) 1～99 質量%とからなることが好ましい。樹脂組成物 (III) 中の多層構造重合体 (I) の含有量は、得られるアクリル樹脂フィルムの耐成形白化性の観点から、50 質量%以上がより好ましく、70 質量%以上が特に好ましい。すなわち、樹脂組成物 (III) 中の熱可塑性重合体 (II) の含有量は、50 質量%以下がより好ましく、30 質量%以下が特に好ましい。

【0124】

本発明の樹脂組成物 (III) のゲル含有率は、耐成形白化性および製膜性の観点から、10～80%であることが好ましい。より好ましくは20%以上、最も好ましくは40%以上である。また、より好ましくは75%以下、最も好ましくは70%以下である。

【0125】

(4) 樹脂組成物 (IV)

本発明において、アクリル樹脂フィルムは、上記の多層構造重合体 (I) または樹脂組成物 (III) から得ることができるが、多層構造重合体 (I) あるいは樹脂組成物 (III) 100 質量部に対して艶消し剤 0.1~40 質量部を含有する樹脂組成物 (IV) から得ることが好ましい。艶消し剤を用いることにより、2 次成形加工の際の熱によるアクリル樹脂フィルムの艶戻りをより軽減することができる。

【0126】

艶消し剤としては、有機系、無機系に関わらず従来公知の各種の艶消し剤が挙げられる。艶消し剤は単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。艶消し剤としては、中でも、艶消し性、製膜性および成形性の観点から、以下に示す水酸基を含有する重合体 (V) および／または水酸基を含有する重合体 (VI) が好ましい。

【0127】

艶消し剤として水酸基を含有する重合体 (V) および／または水酸基を含有する重合体 (VI) を用いると、アクリル樹脂フィルムの伸度等の物性はほとんど低下しない。そのため、艶消し剤として水酸基を含有する重合体 (V) および／または水酸基を含有する重合体 (VI) を用いたアクリル樹脂フィルムは、事前にフィルムの真空成形等が必要なインモールド成形等においてもフィルム切れ等が起らず、より良好に使用することができる。

【0128】

重合体 (V) について説明する。

【0129】

水酸基を含有する重合体 (V) は、炭素数 1~8 のアルキル基を有するアクリル酸ヒドロキシアルキルエステルおよび／またはメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル 1~80 質量部、炭素数 1~13 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル 10~99 質量部、および、炭素数 1~8 のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル 0~79 質量部の合計 100 質量部からなる単量体組成物を共重合して得られるものである。

【0130】

炭素数 1～8 のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルとしては、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 2, 3-ジヒドロキシプロピル、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、アクリル酸 4-ヒドロキシブチル等が挙げられる。これらは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。炭素数 1～8 のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルとしては、中でも、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルが好ましい。

【0131】

水酸基を含有する重合体（V）を与える単量体組成物中の炭素数 1～8 のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの含有量は、1～80 質量%の範囲である。炭素数 1～8 のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの含有量を 1 質量%以上とすることにより、艶消し効果がより高くなる。また、炭素数 1～8 のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの含有量を 80 質量%以下とすることにより、粒子の分散性がより良好となり、フィルムの製膜性がより良好となる。水酸基を含有する重合体（V）を与える単量体組成物中の炭素数 1～8 のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの含有量は、艶消し性の観点から、5 質量%以上が好ましく、20 質量%以上がより好ましい。また、水酸基を含有する重合体（V）を与える単量体組成物中の炭素数 1～8 のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの含有量は、製膜性の観点から、50 質量%以下が好ましい。

【0132】

一方、車輦内装用途においては、芳香剤、整髪料などが内装部品に付着する可能性があるため、一般的に、内装部材には耐薬品性が求められる。これらの薬品類に対する耐性をアクリル樹脂フィルムにより十分に発現させる観点からは、水酸基を含有する重合体（V）を与える単量体組成物中の炭素数 1～8 のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの含有量は、5 質量%以上が好ましく、また、25 質量%以下が好ましい。艶消し性と耐薬品性との両立の観点からは、水酸基を含有する重合体（V）を与える単量体組成物中の炭

素数 1～8 のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの含有量は、10 質量%以上が好ましく、また、20 質量%以下が好ましい。

【0133】

炭素数 1～13 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等の低級メタクリル酸アルキルエステルが好ましく、中でも、メタクリル酸メチルが好ましい。これらは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。

【0134】

水酸基を含有する重合体（V）を与える単量体組成物中の炭素数 1～13 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルの含有量は、10～99 質量%の範囲である。水酸基を含有する重合体（V）を与える単量体組成物中の炭素数 1～13 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルの含有量は、30 質量%以上が好ましい。また、水酸基を含有する重合体（V）を与える単量体組成物中の炭素数 1～13 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルの含有量は、90 質量%以下が好ましい。

【0135】

炭素数 1～8 のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル等の低級アクリル酸アルキルエステルが好ましい。これらは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。

【0136】

水酸基を含有する重合体（V）を与える単量体組成物中の炭素数 1～8 のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルの含有量は、0～79 質量%の範囲である。水酸基を含有する重合体（V）を与える単量体組成物中の炭素数 1～8 のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルの含有量は、0.5 質量%以上が好ましく、5 質量%以上がより好ましい。また、水酸基を含有する重合体（V）を与える単量体組成物中の炭素数 1～8 のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルの含有量は、40 質量%以下が好ましく、25 質量%以下がより好ましい。

【0137】

一方で、水酸基を含有する重合体 (V) のガラス転移温度は、耐薬品性の観点からは、80℃以上が好ましく、90℃以上がより好ましい。この場合、水酸基を含有する重合体 (V) を与える単量体組成物中の炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルの含有量は、0質量%を超えて5質量%以下の範囲が好ましく、0質量%を超えて2質量%以下の範囲がより好ましい。

【0138】

水酸基を含有する重合体 (V) の固有粘度は、艶消し発現性、外観の観点から、0.05～0.3 L/g の範囲内であることが好ましい。水酸基を含有する重合体 (V) の固有粘度は、0.06 L/g 以上がより好ましい。また、水酸基を含有する重合体 (V) の固有粘度は、0.15 L/g 以下がより好ましい。

【0139】

また、分子量を上記の範囲内に調節するために、メルカプタン等の重合調節剤を用いることが好ましい。メルカプタンとしては、例えば、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン等が挙げられるが、特にこれらのものに限定されず、従来公知の各種のメルカプタンを使用することができる。

【0140】

重合体 (VI) について説明する。

【0141】

水酸基を含有する重合体 (VI) は、炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸ヒドロキシアルキルエステルおよび/またはメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル5～80質量部、炭素数1～13のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル10～94質量部、および、芳香族ビニル単量体1～80質量部の合計100質量部からなる単量体組成物を共重合して得られるものである。

【0142】

炭素数1～8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルとしては、水酸基を含有する重合体 (V) の場合と同様のものが挙げられ、好ましいものも同様である。炭素数1～8のアルキル基を有する(メタ)アク

リル酸ヒドロキシアルキルエステルは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。

【0143】

水酸基を含有する重合体 (VI) を与える単量体組成物中の炭素数 1～8 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの含有量は、5～80 質量% の範囲である。炭素数 1～8 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの含有量を 5 質量% 以上とすることにより、艶消し効果がより高くなる。また、炭素数 1～8 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの含有量を 80 質量% 以下とすることにより、粒子の分散性がより良好となり、フィルムの製膜性がより良好となる。水酸基を含有する重合体 (VI) を与える単量体組成物中の炭素数 1～8 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの含有量は、艶消し性の観点から、5 質量% 以上が好ましく、10 質量% 以上がより好ましい。また、水酸基を含有する重合体 (VI) を与える単量体組成物中の炭素数 1～8 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの含有量は、製膜性、耐薬品性の観点から、50 質量% 以下が好ましく、20 質量% 以下がより好ましい。

【0144】

炭素数 1～13 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルとしては、水酸基を含有する重合体 (V) の場合と同様のものが挙げられ、好ましいものも同様である。炭素数 1～13 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。

【0145】

水酸基を含有する重合体 (VI) を与える単量体組成物中の炭素数 1～13 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルの含有量は、10～94 質量% の範囲である。水酸基を含有する重合体 (VI) を与える単量体組成物中の炭素数 1～13 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルの含有量は、50 質量% 以上が好ましい。また、水酸基を含有する重合体 (VI) を与える単量体組成物中の炭素数 1～13 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルの

含有量は、90質量%以下が好ましい。

【0146】

芳香族ビニル単量体としては、公知のものいずれも使用することができる。その具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン等が挙げられる。これらは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。芳香族ビニル単量体としては、中でも、スチレンが好ましい。芳香族ビニル単量体を用いることにより、フィルム状物の耐薬品性をより向上することができる。

【0147】

水酸基を含有する重合体 (VI) を与える単量体組成物中の芳香族ビニル単量体の含有量は、1～80質量%の範囲である。水酸基を含有する重合体 (VI) を与える単量体組成物中の芳香族ビニル単量体の含有量は、5質量%以上が好ましい。また、水酸基を含有する重合体 (VI) を与える単量体組成物中の芳香族ビニル単量体の含有量は、40質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましい。

【0148】

水酸基を含有する重合体 (VI) のガラス転移温度は、耐薬品性の観点からは、80℃以上が好ましく、90℃以上がより好ましい。

【0149】

水酸基を含有する重合体 (VI) の固有粘度は、艶消し発現性、外観の観点から、0.05～0.3 L/g の範囲内であることが好ましい。水酸基を含有する重合体 (VI) の固有粘度は、0.06 L/g 以上がより好ましい。また、水酸基を含有する重合体 (VI) の固有粘度は、0.15 L/g 以下がより好ましい。

【0150】

また、分子量を上記の範囲内に調節するために、メルカプタン等の重合調節剤を用いることが好ましい。メルカプタンとしては、例えば、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン等が挙げられるが、特にこれらのものに限定されず、従来公知の各種のメルカプタンを使用することができる。

【0151】

水酸基を含有する重合体 (V) の製造方法および水酸基を含有する重合体 (VI) の製造方法としては、特に限定はされないが、懸濁重合、乳化重合等が好ましい。

【0152】

懸濁重合の開始剤としては、従来公知の各種の開始剤を使用することができる。その具体例としては、有機過酸化物、アゾ化合物等が挙げられる。これらは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。

【0153】

なお、開始剤の添加量は、重合条件等に応じて適宜決めればよい。

【0154】

懸濁安定剤としては、従来公知の各種の懸濁安定剤を使用することができる。その具体例としては、有機コロイド性高分子物質、無機コロイド性高分子物質、無機微粒子、および、これらと界面活性剤との組み合わせ等が挙げられる。これらは単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。

【0155】

なお、懸濁安定剤の添加量は、重合条件等に応じて適宜決めればよい。

【0156】

懸濁重合は、通常、懸濁安定剤の存在下にモノマー類を重合開始剤とともに水性懸濁して行う。それ以外にも、モノマーに可溶な重合物をモノマーに溶かし込んで使用し、懸濁重合を行うこともできる。

【0157】

樹脂組成物 (IV) は、多層構造重合体 (I) あるいは樹脂組成物 (III) 100 質量部に対して、上記の水酸基を含有する重合体 (V)、水酸基を含有する重合体 (VI) 等の艶消し剤を 0.1 ~ 40 質量部含有する。

【0158】

樹脂組成物 (IV) 中の艶消し剤の含有量を多層構造重合体 (I) あるいは樹脂組成物 (III) 100 質量部に対して 0.1 質量部以上とすることにより、より優れた艶消し効果が発現する。樹脂組成物 (IV) 中の艶消し剤の含有量は、さらに良好な艶消し性を得る観点から、多層構造重合体 (I) あるいは樹脂組成物 (

III) 100質量部に対して、2質量部以上が好ましい。また、樹脂組成物(IV)中の艶消し剤の含有量を多層構造重合体(I)あるいは樹脂組成物(III)100質量部に対して40質量部以下とすることで、より良好な製膜性となる。

【0159】

本発明の樹脂組成物(IV)のゲル含有率は、耐成形白化性および製膜性の観点から、10～80%であることが好ましい。より好ましくは20%以上、最も好ましくは40%以上である。また、より好ましくは75%以下、最も好ましくは70%以下である。

【0160】

(5) アクリル樹脂フィルム

本発明のアクリル樹脂フィルムは、特に限定されるわけではないが、上記の多層構造重合体(I)、または、多層構造重合体(I)とメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする熱可塑性重合体(II)とからなる樹脂組成物(III)、または、多層構造重合体(I)あるいは樹脂組成物(III)100質量部に対して艶消し剤0.1～40質量部を含有する樹脂組成物(IV)から得られる。

【0161】

本発明においては、上述の熱可塑性重合体(II)とは別に、還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定)が0.15g/Lを越える熱可塑性重合体(VII)を使用することもできる。熱可塑性重合体(VII)としては、具体的には、メタクリル酸メチル50～100質量%と、これと共重合可能な二重結合を有する他の単量体0～50質量%とを(共)重合して得られるものである。これと共重合可能な二重結合を有する他の単量体は単独で、または、二種以上を混合して使用することができる。熱可塑性重合体(VII)は、フィルム製膜性をより良好とする成分である。

【0162】

本発明のアクリル樹脂フィルムは、必要に応じて、一般の配合剤、例えば、安定剤、滑剤、加工助剤、可塑剤、耐衝撃剤、発泡剤、充填剤、抗菌剤、防カビ剤、離型剤、帯電防止剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を含むことができる。

【0163】

特に、基材の保護の観点からは、耐候性を付与するために、紫外線吸収剤を含むことが好ましい。

【0164】

用いる紫外線吸収剤の分子量は、300以上が好ましく、400以上がより好ましい。分子量が300以上の紫外線吸収剤を使用することにより、射出成形金型内で真空成形または圧空成形を施す際の紫外線吸収剤の揮発による金型汚れ等をより防止することができる。また、一般的に、分子量が高い紫外線吸収剤ほどフィルム状態に加工した後の長期的なブリードアウトが起こりにくく、分子量が低いものよりも紫外線吸収性能がより長期間に渡って持続される。

【0165】

さらには、紫外線吸収剤の分子量が300以上であると、アクリル樹脂フィルム状物がTダイから押し出されて冷却ロールで冷やされるまでの間に紫外線吸収剤が揮発する量が少ないため、アクリル樹脂フィルムに残留する紫外線吸収剤の量が多くなり、より良好な性能を発現する。また、揮発した紫外線吸収剤がTダイ上部にあるTダイを吊るすチェーンや排気用のフードの上で再結晶して経時的に成長し、やがてこれがアクリル樹脂フィルム上に落ちて外観上の欠陥になるという問題もより少なくなる。

【0166】

紫外線吸収剤の種類は、特に限定はされないが、分子量400以上のベンゾトリアゾール系のもの、分子量400以上のトリアジン系のものが好ましい。前者の具体例としては、チバスペシャリティケミカルズ社製の商品名：チヌビン234、旭電化工業社製の商品名：アデカスタブLA-31等が挙げられ、後者の具体例としては、チバスペシャリティケミカルズ社製の商品名：チヌビン1577等が挙げられる。

【0167】

本発明のアクリル樹脂フィルムが車輛用途に使用される場合、各種自動車メーカーの車輛規格にある耐整髪料性および耐芳香剤性が必要となる。これらの特性を考慮すると、使用する紫外線吸収剤は、整髪料および芳香剤をアクリル樹脂フ

イルムに塗布した際に結晶化しにくい紫外線吸収剤、例えば、チバスペシャリティケミカルズ社製の商品名：チヌビン 234、チヌビン 329、チヌビン 157 が好ましい。このような紫外線吸収剤を使用することにより、整髪料および芳香剤がアクリル樹脂フィルムに付着した時に外観変化がほとんど起こらない。

【0168】

また、アクリル樹脂フィルムの耐光性および耐薬品性をより向上させる観点から、これらの紫外線吸収剤とともに、ヒンダードアミン系光安定剤等のラジカル捕捉剤を使用することが好ましい。

【0169】

特に、樹脂組成物 (IV) において、艶消し剤として水酸基を含有する重合体 (V) および／または水酸基を含有する重合体 (VI) を用いる場合、樹脂組成物 (IV) 100 質量部に対してリン系化合物 0.01～3 質量部を含有することが好ましい。リン系化合物の含有量を樹脂組成物 (IV) 100 質量部に対して 0.01 質量部以上とすることにより、艶消し性がさらに良好となる。また、リン系化合物の含有量を樹脂組成物 (IV) 100 質量部に対して 3 質量部以下とすることが、経済的な観点から好ましい。リン系化合物の含有量は、樹脂組成物 (IV) 100 質量部に対して 0.1 質量部以上がより好ましい。また、リン系化合物の含有量は、樹脂組成物 (IV) 100 質量部に対して 1 質量部以下がより好ましい。

【0170】

リン系化合物としては、トリアルキルホスファイト、アルキルアリールホスファイト、アリールホスファイト、ノニルフェニルホスファイト、アルキルノニルフェニルホスファイト等のホスファイト系化合物；トリアルキルホスフェート、トリポリオキシエチレンアルキルエーテルホスフェート、ジアルキルホスフェートおよびその金属塩、ジポリオキシエチレンアルキルエーテルホスフェートおよびその金属塩、アルキルホスフェートおよびその金属塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルホスフェートおよびその金属塩等のホスフェート系化合物；ジアルキルアルキルホスホネート、アルキルアルキルホスホネートおよびその金属塩等のホスホネート系化合物；等が挙げられる。リン系化合物としては、中でも、艶消し発現性の観点から、ホスファイト系化合物が好ましい。さらには、ホスフ

ナイト系化合物の中でも、艶消し発現性の観点から、ホスファイト基周辺にバルキーな置換基がないものがより好ましい。

【0171】

本発明のアクリル樹脂フィルムの製造方法としては、熔融流延法や、Tダイ法、インフレーション法などの熔融押出法、カレンダー法等の公知の方法が挙げられる。本発明のアクリル樹脂フィルムの製造方法としては、中でも、アクリル樹脂組成物をTダイ法等の熔融押出法によりフィルム形状にした後、鏡面ロールと、ゴムロールまたはシボ入りロールとで挟持して製膜する方法が好ましい。特に、鏡面ロールとゴムロールとで挟持して製膜する方法は、鏡面ロールとシボ入りロールとで挟持して製膜する方法と比較して、50 μ m程度の比較的薄い膜厚のフィルムを製造することが可能となる点で、より好ましい。

【0172】

また、カレンダー法において、最後にフィルムが挟まれる2本の鏡面ロールの片側をゴムロールまたはシボ入りロールに代えて製膜することもできる。あるいは、公知の方法により一旦フィルム形状に成形した後、再びアクリル樹脂フィルムをガラス転移点温度以上に加熱し、鏡面ロールとゴムロールまたはシボ入りロールとで挟み込んでフィルムを製造することもできる。

【0173】

鏡面ロールとしては、従来公知の各種のものをを用いることができる。鏡面ロールとしては、中でも、クロムメッキ加工を施した表面粗度が0.5 S以下のロールが好ましい。

【0174】

フィルム製造の際、鏡面ロールの温度が高いと、ゴムロールまたはシボ入りロールへの追従性がより良好となり、ゴムロールまたはシボ入りロールに接するフィルム面により良好な艶消し性が発現し、同様に、鏡面ロールのアクリル樹脂フィルムへの鏡面転写性がより良好となり、鏡面ロールに接していた面の平滑性が増して印刷抜けがより軽減する傾向がある。ただし、鏡面ロールの温度があまりに高すぎると、アクリル樹脂フィルムの鏡面ロールからの剥離性が低下したり、アクリル樹脂フィルムが巻き付いたりすることがある。また、鏡面ロールの温度

があまりに低すぎると、鏡面ロールのアクリル樹脂フィルムへの鏡面転写性が低下し、印刷抜け軽減効果が十分には得られにくくなったり、フィルムにしわが入りやすくなったりする。アクリル樹脂のガラス転移点温度にもよるが、冷却ロールを20～140℃の範囲内で温調することが好ましい。冷却ロールの温度は、50℃以上がより好ましく、60℃以上が特に好ましい。また、冷却ロールの温度は、120℃以下がより好ましく、100℃以下が特に好ましい。

【0175】

ゴムロールとしては、従来公知の各種のものをを用いることができる。ゴムロールとしては、中でも、耐熱性の観点から、シリコンゴムが好ましい。また、良好な艶消し性を得る観点からは、アルミナ入りのシリコンゴムが好ましい。アクリル樹脂フィルムでは、用途によって好まれる艶消し外観が異なるため、シリコンゴムに添加されるアルミナの粒度や量は用途に応じて適宜決めればよい。具体的には、例えば、平均粒度が40 μm のアルミナが50質量%添加されているシリコン製ゴムロール等を用いることができる。

【0176】

また、ゴムロールの代わりに、シボ入りロールを用いることもできる。シボ入りロールとしては、従来公知の各種のものをを用いることができる。

【0177】

また、熔融押出しをする場合は、200メッシュ以上のスクリーンメッシュで熔融状態にあるアクリル樹脂を濾過しながら押出しすることも好ましい。

【0178】

上記のような方法で得られたアクリル樹脂フィルムの〔（鏡面ロール側に接していたフィルム面の60°表面光沢度）－（鏡面ロール側に接していないフィルム面の60°表面光沢度）〕の値は、製膜条件、ゴムロールやシボ入りロール等の非鏡面ロールの種類により制御することができる。この表面光沢度の差は、印刷抜け性、艶消し性の観点から、5%以上が好ましい。さらに、この表面光沢度の差は、10%以上がより好ましく、15%以上が特に好ましい。

【0179】

鏡面ロール側に接していたフィルム面には鏡面が転写されるので、印刷抜けの

原因となる異物による表面突起を著しく低減することができる。したがって、鏡面ロール側に接していた面に印刷を施した場合、その印刷抜けを著しく低減することができる。

【0180】

一方、鏡面ロール側に接していないフィルム面の 60° 表面光沢度は、ゴムロールやシボ入りロール等の非鏡面ロールの種類により制御することができる。鏡面ロール側に接していないフィルム面の 60° 表面光沢度は、意匠性、艶消し外観の観点から、 50% 以下が好ましい。さらに、鏡面ロール側に接していないフィルム面の 60° 表面光沢度は、 20% 以下がよい。

【0181】

また、同程度の表面光沢度を有するフィルムの中で比較すると、アクリル樹脂フィルムの熱変形温度が高いほど、インサート成形やインモールド成形する際の艶戻り性が軽減する。したがって、インサート成形やインモールド成形する際の艶戻り性の観点からは、アクリル樹脂の熱変形温度は高い方が好ましい。前述の鏡面ロールからの剥離性、ゴムロールまたはシボ入りロールへの追従性、成形時の艶戻りの観点から、アクリル樹脂フィルムの熱変形温度は、 $85^{\circ}\text{C}\sim 105^{\circ}\text{C}$ の範囲内にあることが好ましく、 90°C 以上がより好ましく、また、 100°C 以下がより好ましい。

【0182】

本発明のアクリル樹脂フィルムは、適当な印刷法により絵柄などの印刷を施して使用することが特に有用である。例えば、印刷を施したアクリル樹脂フィルムを塗装代替フィルム等として所望の基材（成形品等）上に積層することにより、意匠性が付与された積層体（積層成形品）を簡易に得ることができる。

【0183】

アクリル樹脂フィルムに印刷を施す場合は、フィルムの片側に印刷処理を施すことが好ましく、特に、印刷抜け低減の観点から、フィルムの 60° 表面光沢度が高い方の面に印刷処理を施すことが好ましい。

【0184】

アクリル樹脂フィルムを基材上に積層する場合は、印刷面の保護や高級感の付

与の観点から、印刷面が基材と接するようにして積層することが好ましい。

【0185】

印刷法としては、グラビア印刷法、フレキソグラフ印刷法、シルクスクリーン印刷法など、従来公知の各種の印刷法を使用することができる。また、必要に応じて着色加工を施すこともできる。

【0186】

印刷を施した面における印刷抜けの個数は、意匠性、加飾性の観点から、10個/m²以下が好ましい。印刷抜けの個数を10個/m²以下とすることにより、このフィルムの積層成形品の外観がより良好となる。印刷を施した面における印刷抜けの個数は、5個/m²以下がより好ましく、1個/m²以下が特に好ましい。

【0187】

本発明のアクリル樹脂フィルムの厚みは、10～500μmが好ましい。アクリル樹脂フィルムの厚みを500μm以下とすることにより、インサート成形およびインモールド成形に適した剛性が得られ、より安定にフィルムを製造することができる。また、アクリル樹脂フィルムの厚みを10μm以上とすることにより、基材の保護性ととも、得られる成形品に深み感をより十分に付与することができる。アクリル樹脂フィルムの厚みは、30μm以上がより好ましい。また、アクリル樹脂フィルムの厚みは、200μm以下がより好ましい。

【0188】

成形品に塗装によって十分な厚みの塗膜を形成するためには、十数回の重ね塗りが必要になることがあり、この場合、コストがかかり、生産性があまりよくない。それに対して、本発明のアクリル積層成形品は、アクリル樹脂フィルム自体が塗膜となるため、容易に非常に厚い塗膜を形成することができ、工業的利用価値が高い。

【0189】

(6) 積層シートまたはフィルム

インサート成形を行う場合は、成形性の観点から、本発明のアクリル樹脂フィルム層を表面に有する積層シートまたはフィルムを用いることが好ましい。

【0190】

インサート成形用の積層シートまたはフィルムの基材としては、公知の熱可塑性樹脂フィルムまたはシートを用いることができる。基材としては、例えば、アクリル樹脂、ABS樹脂（アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂）、AS樹脂（アクリロニトリルスチレン樹脂）、塩化ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリオレフィン等が挙げられる。基材としては、中でも、印刷性、積層フィルムまたはシートの二次成形性の観点から、アクリル樹脂、ABS樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリオレフィンが好ましい。

【0191】

インサート成形用の積層シートまたはフィルムの基材である熱可塑性樹脂フィルムまたはシートは、必要に応じて、一般の配合剤、例えば、安定剤、滑剤、可塑剤、耐衝撃助剤、着色剤、紫外線吸収剤等を含むことができる。

【0192】

熱可塑性樹脂フィルムまたはシートは、公知の方法で製造することができる。熱可塑性樹脂フィルムまたはシートの製造方法としては、ポリッシングロールを介した溶融押出法やカレンダー法が好ましい。なお、溶融押出時に、200メッシュ以上のスクリーンメッシュで異物を除去しながら、溶融状態にある樹脂を押し出すことが好ましい。このようにすることにより、印刷抜け等の外観欠陥の原因となるフィッシュアイをより低減することができる。

【0193】

熱可塑性樹脂フィルムまたはシートの厚みは、必要に応じて適宜決めればよいが、通常、20～500 μ m程度とする。

【0194】

アクリル樹脂フィルム層と熱可塑性樹脂シートまたはフィルム層との間には、加飾層や着色層を設けることができる。

【0195】

加飾層としては、公知のものを使用することができるが、印刷層または金属層が好ましい。印刷層は、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、シルクスクリーン印刷法等の公知の印刷法により形成することができる。加飾層として、木目調や金

属調などの任意の柄を形成することができる。加飾層の厚みは、必要に応じて適宜決めればよいが、通常、 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度とする。

【0196】

積層シートまたはフィルムには、さらに着色層を形成してもよい。着色層を設けることにより、同一の加飾層で種々の色調を有する外観にすることができる。特に加飾層として金属調の印刷層や金属層を用いた場合、着色層を設けることにより、シルバーメタリック、ゴールドメタリック、ブルーメタリック等の種々の色相を有するメタリック外観とすることができ、好ましい。

【0197】

着色層は、グラビア印刷法、フレキソグラフ印刷法、シルクスクリーン印刷法等により形成することができる。また、アクリル樹脂に代表される透明材料に染料や顔料を添加した透明着色フィルムを着色層とすることもできる。透明着色フィルムは、接着剤層を介して、あるいは、熱融着等により積層することができる。着色層の厚みは、必要に応じて適宜決めればよいが、通常、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度とする。

【0198】

積層フィルムまたはシートとしてラミネート加工することは、熱ラミネーション、ドライラミネーション等の公知の方法により行うことができる。また、押出しラミネーションにより積層することもできる。具体的には、熱可塑性樹脂フィルムまたはシート上に加飾層が形成された積層フィルムにアクリル樹脂フィルムを押出しラミネーションする方法、アクリル樹脂フィルム上に加飾層が形成された積層フィルムに熱可塑性樹脂フィルムまたはシートを押出しラミネーションする方法等が挙げられる。

【0199】

(7) 積層成形品

本発明の積層成形品は、本発明のアクリル樹脂フィルムを溶融接着等により基材に積層したものである。本発明の積層成形品としては、射出成形金型内でアクリル樹脂フィルムに真空成形または圧空成形を施し、その後、同じ金型内で基材となる樹脂を射出成形し、該アクリル樹脂フィルムと基材とを一体化することに

より得たものであることが好ましい。

【0200】

基材となる樹脂としては、アクリル樹脂フィルムと溶融接着可能なものが好ましい。基材となる樹脂としては、例えば、ABS樹脂、AS樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル系樹脂、あるいは、これらを主成分とする樹脂が挙げられる。基材となる樹脂としては、中でも、接着性の観点から、ABS樹脂、AS樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、あるいは、これらを主成分とする樹脂が好ましく、特にABS樹脂、ポリカーボネート樹脂、あるいは、これらを主成分とする樹脂がより好ましい。

【0201】

なお、ポリオレフィン樹脂などの熱融着しない基材樹脂も、接着性の層を用いることによりアクリル樹脂フィルムと基材とを成形時に接着させることができる。

【0202】

本発明の積層成形品は、二次元形状の積層体に成形する場合、熱融着できる基材に対しては、熱ラミネーション等の公知の方法を用いることができる。また、熱融着しない基材に対しては、接着剤を介して貼り合せることができる。

【0203】

三次元形状の積層体に成形する場合は、インサート成形法やインモールド成形法等の公知の方法を用いることができる。中でも、生産性の観点から、インモールド成形法が好ましい。

【0204】

インモールド成形法は、アクリル樹脂フィルムを加熱した後、真空引き機能を持つ型内で真空成形を行う。この方法は、フィルムの成形と射出成形とを一工程で行えるため、作業性、経済性の観点から、好ましい。

【0205】

加熱温度は、アクリル樹脂フィルムが軟化する温度以上が好ましい。具体的には、アクリル樹脂フィルムの熱的性質あるいは成形品の形状により異なるが、通

常、加熱温度は70℃以上が好ましい。また、加熱温度があまりに高すぎると、表面外観が劣ってきたり、離型性が低下したりする傾向がある。加熱温度は、アクリル樹脂フィルムの熱的性質あるいは成形品の形状により異なるが、通常、170℃以下が好ましい。

【0206】

真空成形時の予備加熱温度は、エネルギー効率の観点からは、低い方が好ましい。具体的には、真空成形時の予備加熱温度は135℃以下が好ましい。また、予備加熱温度が低くても成形ができるフィルムは、予備加熱温度を低くする代わりに、予備加熱時間を短くすることもできる。この場合、真空成形のハイサイクル化が可能となり、工業的利用価値がより高くなる。

【0207】

このように真空成形によりフィルムに三次元形状を付与する場合、本発明のアクリル樹脂フィルムは高温時の伸度に富んでおり、非常に有利である。

【0208】

本発明のアクリル樹脂フィルムを積層した積層成形品は、インストルメントパネル、コンソールボックス、メーターカバー、ドアロックベゼル、ステアリングホイール、パワーウィンドウスイッチベース、センタークラスター、ダッシュボード等の自動車内装用途、ウェザーストリップ、バンパー、バンパーガード、サイドマッドガード、ボディーパネル、スポイラー、フロントグリル、ストラットマウント、ホイールキャップ、センターピラー、ドアミラー、センターオーナメント、サイドモール、ドアモール、ウインドモール等、窓、ヘッドランプカバー、テールランプカバー、風防部品等の自動車外装用途、AV機器や家具製品のフロントパネル、ボタン、エンブレム、表面化粧材等の用途、携帯電話等のハウジング、表示窓、ボタン等の用途、さらには、家具用外装材用途、壁面、天井、床等の建築用内装材用途、サイディング等の外壁、塀、屋根、門扉、破風板等の建築用外装材用途、窓枠、扉、手すり、敷居、鴨居等の家具類の表面化粧材用途、各種ディスプレイ、レンズ、ミラー、ゴーグル、窓ガラス等の光学部材用途、あるいは、電車、航空機、船舶等の自動車以外の各種乗り物の内外装用途、瓶、化粧品容器、小物入れ等の各種包装容器および材料、景品や小物等の雑貨など、そ

の他各種用途に好適に使用することができる。

【0209】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。なお、実施例中の「部」とあるのは「質量部」を表し、「%」は「質量%」を表す。また、実施例中の略号は以下の通りである。

【0210】

メチルメタクリレート	MMA、
メチルアクリレート	MA、
n-ブチルアクリレート	n-BA、
スチレン	St、
1, 3-ブチレンジグリコールジメタクリレート	1, 3-BD、
アリルメタクリレート	AMA、
クメンヒドロパーオキシド	CHP、
t-ブチルヒドロパーオキシド	t-BH、
t-ヘキシルヒドロパーオキシド	t-HH、
n-オクチルメルカプタン	n-OM、
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	EDTA、
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	HEMA、
ラウロイルパーオキシド	LPO。

【0211】

また、得られた多層構造重合体 (I-1)、(I-2)、(I-3)、熱可塑性重合体 (II-1) および水酸基を含有する重合体 (V-1) の物性、樹脂組成物 (IV) のゲル含有率、実施例 1~7 および比較例 1~2 において得られたアクリル樹脂フィルムの物性は、以下のように測定、評価した。なお、成形品の評価は、(9) 耐成形白化性の評価用に作製した成形品で行った。

【0212】

(1) 多層構造重合体 (I) の平均粒子径

乳化重合にて得られた多層構造重合体 (I) のポリマーラテックスを、大塚電

子(株)製、光散乱光度計 DLS-700 を用い、動的散乱法で測定した。

【0213】

(2) 多層構造重合体 (I)、樹脂組成物 (IV) のゲル含有率

所定量(抽出前質量)の多層構造重合体 (I) または樹脂組成物 (IV) (押出後得られたペレット状物) をアセトン溶媒中、還流下で抽出処理し、この処理液を遠心分離により分別して、アセトン不溶分を乾燥した後、質量を測定し(抽出後質量)、以下の式にて算出した。

【0214】

ゲル含有率 (%) = 抽出後質量 (g) / 抽出前質量 (g) × 100。

【0215】

(3) 多層構造重合体 (I)、水酸基を含有する重合体 (V-1) のガラス転移温度 (T_g)

ポリマーハンドブック [Polymer Handbook (J. Brandrup, Interscience, 1989)] に記載されている値を用いて FOX の式から算出した。

【0216】

(4) 熱可塑性重合体 (II-1) の還元粘度、水酸基を含有する重合体 (V-1) の固有粘度

重合体 0.1 g をクロロホルム 100 mL に溶解し、25℃で測定した。

【0217】

(5) フィルムの引張試験前後の曇価 (JIS K7136 (曇価の測定方法) の試験方法にて測定した値)

フィルムの引張試験は、巾 20 mm、膜厚 125 μm の試験片を使用し、東洋精機製作所社製、ストログラフ T を用いて、初期のチャック間距離 25 mm、速度 50 mm/min、温度 23℃、終点のチャック間距離 33 mm となる条件で、JIS K7127 の試験方法に従って行った。

【0218】

曇価は、上記引張試験前の試験片と引張試験後の試験片とについて、JIS K7136 の試験方法に従って測定した。また、ヘイズ値が 40% を越えるフィ

ルムに関しても、同様の試験方法で実施した。

【0219】

(6) 引張試験前のフィルムの60°表面光沢度

グロスメーター（ムラカミカラーリサーチラボラトリー製、GM-26D型）を用い、製膜の際に鏡面ロールに接していない方の面の60°での表面光沢を測定した。

【0220】

(7) フィルムのHDT（熱変形温度）

樹脂組成物（IV）のペレットを、射出成形にて、ASTM D648に基づく熱変形温度測定試片に成形し、60℃で4時間アニールした。そして、この試験片を使用し、低荷重（0.45MPa）で、ASTM D648に従って測定した。

【0221】

(8) 耐成形白化性

アクリル樹脂フィルムの表面光沢度が高い方の面に、木目調にグラビア印刷を施した。この木目調にグラビア印刷を施したアクリル樹脂フィルムと、基材樹脂として耐熱性ABS樹脂（UMG ABS社製、商品名「バルクサムTM25B」）とを用いて、真空引き機能を有し、金型の底（成形品の表面側）に1cm²四方の凹み（深さ1mm）がある金型を用い、J85ELII型射出成形機（日本製鋼所社製）およびホットパックシステム（日本写真印刷社製）を組み合わせたインモールド成形装置により、インモールド成形を行った。フィルム真空成形条件は、ヒーター温度260℃、加熱時間15秒とし、射出成形条件は、シリンダー温度250℃、射出速度30%、射出圧力43%とした。

【0222】

得られた成形品の1cm²四方凸部分の状態を観察し、以下のように評価した。

【0223】

(白化に関して)

○：フィルム白化なし、

×：フィルム白化あり。

【0224】

(割れに関して)

○：フィルム割れなし、

×：フィルム割れあり。

【0225】

(9) アクリル樹脂フィルム及び成形品の鉛筆硬度

JIS K5400に従って測定した。

【0226】

(10) 成形品の耐擦傷性

5枚重ねのガーゼ上に0.049MPaの荷重をかけ、ストローク100mm間を30往復/分の速さで100往復擦傷した時の成形品の外観を以下のように評価した。

【0227】

○：傷つきなし、

△：弱い傷つきあり、

×：強い傷つきあり。

【0228】

(11) 成形品の耐熱老化性試験

100℃で400時間加熱した時の成形品の外観を以下のように評価した。

【0229】

○：艶戻りなし、

×：艶戻りあり。

【0230】

(12) 成形品の耐芳香剤性

成形品の表面に内径38mm、高さ15mmのポリエチレン製円筒を置き、圧着器で試験片に強く密着させ、その開口部に自動車用芳香剤（ダイヤケミカル社製、「グレイスメイトポピー柑橘系」）を5mL注入した。そして、開口部にガラス板で蓋をした後、55℃に保持した恒温槽に入れて4時間放置した。その後

、圧着器を取り外し、試験片を水洗した後、風乾し、試験部の表面状態を観察し、以下のように評価した。

【0231】

○：変化なし、

×：結晶状物が析出した。

【0232】

<1. 多層構造重合体 (I-1) の製造>

攪拌機を備えた容器に脱イオン水10.8部を仕込んだ後、MMA0.3部、n-BA4.5部、1,3-BD0.2部、AMA0.05部およびCHP0.025部からなる単量体混合物を投入し、室温下にて攪拌混合した。次いで、攪拌しながら、乳化剤（東邦化学工業社製、商品名「フォスファノールRS610NA」）1.3部を上記容器内に投入し、攪拌を20分間継続して乳化液を調製した。

【0233】

次に、冷却器付き重合容器内に脱イオン水139.2部を投入し、75℃に昇温した。さらに、イオン交換水5部にソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.20部、硫酸第一鉄0.0001部およびEDTA0.0003部を加えて調製した混合物を該重合容器内に一度に投入した。次いで、窒素下で攪拌しながら、調製した乳化液を8分間にわたって該重合容器に滴下した後、15分間反応を継続させ、最内層重合体 (I-1-A-1) の重合を完結した。

【0234】

続いて、MMA9.6部、n-BA14.4部、1,3-BD1.0部およびAMA0.25部からなる単量体混合物を、CHP0.016部と共に、90分間にわたって該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、架橋弾性重合体 (I-1-A-2) を含む架橋ゴム弾性体を得た。

【0235】

なお、最内層重合体 (I-1-A-1) 単独のT_gは-48℃、架橋弾性重合体 (I-1-A-2) 単独のT_gは-10℃であった。

【0236】

続いて、MMA 6 部、MA 4 部およびAMA 0. 075 部からなる単量体混合物を、CHP 0. 0125 部と共に、45 分間にわたって該重合容器に滴下した後、60 分間反応を継続させ、中間層重合体 (I-1-B) を形成させた。

【0237】

なお、中間層重合体 (I-1-B) 単独の T_g は 60°C であった。

【0238】

続いて、MMA 57 部、MA 3 部、n-OM 0. 264 部および t-BH 0. 075 部からなる単量体混合物を 140 分間にわたって該重合容器に滴下した後、60 分間反応を継続させ、最外層重合体 (I-1-C) を形成して、多層構造重合体 (I-1) の重合体ラテックスを得た。

【0239】

なお、最外層重合体 (I-1-C) 単独の T_g は 99°C であった。

【0240】

重合後に測定した多層構造重合体 (I-1) の平均粒子径は $0.11\mu\text{m}$ であった。

【0241】

得られた多層構造重合体 (I-1) の重合体ラテックスを、濾材に SUS 製のメッシュ (平均目開き: $62\mu\text{m}$) を取り付けた振動型濾過装置を用い、濾過した後、酢酸カルシウム 3. 5 部を含む水溶液中で塩析させ、水洗して回収した後、乾燥し、粉体状の多層構造重合体 (I-1) を得た。

【0242】

多層構造重合体 (I-1) のゲル含有率は、70% であった。

【0243】

< 2. 多層構造重合体 (I-2) の製造 >

攪拌機を備えた容器に脱イオン水 8. 5 部を仕込んだ後、MMA 0. 3 部、n-BA 4. 5 部、1, 3-BD 0. 2 部、AMA 0. 05 部および CHP 0. 025 部からなる単量体混合物を投入し、室温下にて攪拌混合した。次いで、攪拌しながら、多層構造重合体 (I-1) の製造に用いたのと同じ乳化剤 1. 3 部を上記容器内に投入し、攪拌を 20 分間継続して乳化液を調製した。

【0244】

次に、冷却器付き重合容器内に脱イオン水186.5部を投入し、70℃に昇温した。さらに、イオン交換水5部にソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.20部、硫酸第一鉄0.0001部およびEDTA0.0003部を加えて調製した混合物を該重合容器内に一度に投入した。次いで、窒素下で攪拌しながら、調製した乳化液を8分間にわたって該重合容器に滴下した後、15分間反応を継続させ、最内層重合体(I-2-A-1)の重合を完結した。

【0245】

続いて、MMA1.5部、n-BA22.5部、1,3-BD1.0部およびAMA0.25部からなる単量体混合物を、CHP0.016部と共に、90分間にわたって該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、架橋弾性重合体(I-2-A-2)を含む架橋ゴム弾性体を得た。

【0246】

なお、最内層重合体(I-2-A-1)単独のT_gは-48℃、架橋弾性重合体(I-2-A-2)単独のT_gは-48℃であった。

【0247】

続いて、MMA6部、n-BA4部およびAMA0.075部からなる単量体混合物を、CHP0.0125部と共に、45分間にわたって該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、中間層重合体(I-2-B)を形成させた。

【0248】

なお、中間層重合体(I-2-B)単独のT_gは20℃であった。

【0249】

続いて、MMA55.2部、n-BA4.8部、n-OM0.19部およびt-BH0.08部からなる単量体混合物を140分間にわたって該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、最外層重合体(I-2-C)を形成して、多層構造重合体(I-2)の重合体ラテックスを得た。

【0250】

なお、最外層重合体(I-2-C)単独のT_gは84℃であった。

【0251】

重合後に測定した多層構造重合体 (I-2) の平均粒子径は $0.12\ \mu\text{m}$ であった。

【0252】

得られた多層構造重合体 (I-2) の重合体ラテックスを、濾材に SUS 製のメッシュ (平均目開き: $62\ \mu\text{m}$) を取り付けた振動型濾過装置を用い、濾過した後、酢酸カルシウム 3 部を含む水溶液中で塩析させ、水洗して回収した後、乾燥し、粉体状の多層構造重合体 (I-2) を得た。

【0253】

多層構造重合体 (I-2) のゲル含有率は、60%であった。

【0254】

<3. 多層構造重合体 (I-3) の製造>

窒素雰囲気下、還流冷却器付き反応容器内に脱イオン水 244 部を入れ、80℃に昇温した。そして、以下に示す (イ) を添加し、攪拌しながら、以下に示す最内層重合体 (I-3-A-1) 用の原料 (ロ) の $1/15$ を仕込み、15分間保持した。次いで、残りの原料 (ロ) を、水に対する単量体混合物 [原料 (ロ)] の増加率 8%/時間で、連続的に添加した後、60分間保持し、最内層重合体 (I-3-A-1) のラテックスを得た。

【0255】

なお、最内層重合体 (I-3-A-1) 単独の T_g は 24℃であった。

【0256】

続いて、このラテックスにソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.6 部を加え、15分間保持した。そして、窒素雰囲気下、80℃で攪拌しながら、以下に示す架橋弾性重合体 (I-3-A-2) 用の原料 (ハ) を、水に対する単量体混合物 [原料 (ハ)] の増加率 4%/時間で、連続的に添加した後、120分間保持し、架橋弾性重合体 (I-3-A-2) の重合を行って、ゴム重合体 [(I-3-A-1) + (I-3-A-2)] のラテックスを得た。

【0257】

なお、架橋弾性重合体 (I-3-A-2) 単独の T_g は -38℃であった。

【0258】

続いて、このラテックスにソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.4 部を加え、15 分間保持した。そして、窒素雰囲気下、80℃で攪拌しながら、以下に示す最外層重合体 (I-3-C) 用の原料 (二) を、水に対する単量体混合物 [原料 (二)] の増加率 10%/時間で、連続的に添加した後、60 分間保持し、最外層重合体 (I-3-C) の重合を行って、多層構造重合体 (I-3) の重合体ラテックスを得た。

【0259】

なお、最外層重合体 (I-3-C) 単独の T_g は 99℃であった。

【0260】

得られた多層構造重合体 (I-3) の平均粒子径は 0.28 μm であった。

【0261】

得られた多層構造重合体 (I-3) の重合体ラテックスに対し、酢酸カルシウムを用いて凝析、凝集、固化反応を行い、ろ過、水洗後、乾燥して多層構造重合体 (I-3) を得た。

【0262】

(イ) ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.6 部、
硫酸第一鉄	0.00012 部、
EDTA	0.0003 部。

【0263】

(ロ) MMA	22.0 部、
n-BA	15.0 部、
St	3.0 部、
AMA	0.4 部、
1,3-BD	0.14 部、
t-BH	0.18 部、
モノ (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル) リン酸 40% と ジ (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル) リン酸 60% との水酸化ナト リウムの混合物の部分中和物	1.0 部。

【0264】

(ハ) n-B A	50.0部、
S t	10.0部、
A M A	0.4部、
1, 3-B D	0.14部、
t-H H	0.2部、

モノ（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）リン酸40%と
ジ（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）リン酸60%との水酸化ナト
リウムの混合物の部分中和物 1.0部。

【0265】

(ニ) M M A	57.0部、
M A	3.0部、
n-O M	0.3部、
t-B H	0.06部。

【0266】**<4. 水酸基を含有する重合体（V-1）の製造>**

攪拌機、還流冷却器、窒素ガス導入口等を備えた反応容器に、以下の混合物を
仕込んだ。

【0267】

M A	1部、
M M A	79部、
H E M A	20部、
n-O M	0.14部、
L P O	0.5部、

メチルメタクリレート／メタクリル酸塩／メタクリル酸エチルスルホン酸塩
の共重合体 0.05部、
硫酸ナトリウム 0.5部、
イオン交換水 250部。

【0268】

容器内を十分に窒素ガスで置換した後、攪拌しながら75℃まで加熱し、窒素

ガス気流中で重合を行った。2時間後に90℃に昇温し、さらに45分間保持して重合を完了した。そして、得られた重合体ビーズを脱水、乾燥して水酸基を含有する重合体(V-1)を得た。

【0269】

得られた重合体(V-1)の固有粘度は、0.076 L/g、ガラス転移温度は93℃であった。

【0270】

〔実施例1〕

多層構造重合体(I-1)100部、水酸基を含有する重合体(V-1)10部、配合剤としてチバスペシャリティケミカルズ社製、商品名「チヌビン234」2.7部、旭電化工業社製、商品名「アデカスタブAO-50」0.1部、旭電化工業社製、商品名「アデカスタブLA-57」0.3部を、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。この混合物〔樹脂組成物(IV-1)〕を230℃に加熱した脱気式押出機(池貝鉄工(株)製PCM-30)に供給し、混練してペレットを得た。

【0271】

得られたペレットを80℃で一昼夜乾燥し、300mm巾のTダイを取り付けた40mmφのノンベントスクリュウ型押出機(L/D=26)を用いて、シリンダー温度180~240℃、Tダイ温度240℃の条件で、125μm厚みのフィルムを製膜した。

【0272】

〔実施例2〕

多層構造重合体(I-1)90部、熱可塑性重合体(II-1)であるMMA/MA共重合体(MMA/MA=99/1、還元粘度 $\eta_{sp}/c=0.06$ L/g)10部、水酸基を含有する重合体(V-1)10部、配合剤としてチバスペシャリティケミカルズ社製、商品名「チヌビン234」2.7部、旭電化工業社製、商品名「アデカスタブAO-50」0.1部、旭電化工業社製、商品名「アデカスタブLA-57」0.3部を混合した混合物〔樹脂組成物(IV-2)〕を用いた以外は実施例1と同様にしてフィルムを製膜した。

【0273】

〔実施例3〕

多層構造重合体 (I-1) 75部、熱可塑性重合体 (II-1) である MMA/MA 共重合体 ($\text{MMA/MA} = 99/1$ 、還元粘度 $\eta_{sp}/c = 0.06 \text{ L/g}$) 25部、水酸基を含有する重合体 (V-1) 10部、配合剤としてチバスペシャルティケミカルズ社製、商品名「チヌビン234」2.7部、旭電化工業社製、商品名「アデカスタブAO-50」0.1部、旭電化工業社製、商品名「アデカスタブLA-57」0.3部を混合した混合物〔樹脂組成物 (IV-3) 〕を用いた以外は実施例1と同様にしてフィルムを製膜した。

【0274】

〔実施例4〕

多層構造重合体 (I-1) 90部、熱可塑性重合体 (II-1) である MMA/MA 共重合体 ($\text{MMA/MA} = 99/1$ 、還元粘度 $\eta_{sp}/c = 0.06 \text{ L/g}$) 10部、水酸基を含有する重合体 (V-1) 10部、配合剤としてチバスペシャルティケミカルズ社製、商品名「チヌビン234」2.7部、旭電化工業社製、商品名「アデカスタブAO-50」0.1部、旭電化工業社製、商品名「アデカスタブLA-57」0.3部、旭電化工業社製、商品名「アデカスタブ260」0.4部を混合した混合物〔樹脂組成物 (IV-4) 〕を用いた以外は実施例1と同様にしてフィルムを製膜した。

【0275】

〔実施例5〕

実施例2と同様にしてペレットを得た。

【0276】

得られたペレットを 80°C で一昼夜乾燥し、 300 mm 巾のTダイを取り付けた $40 \text{ mm } \phi$ のノンベントスクリー型押出機 ($L/D = 26$) を用いて、シリンダー温度 $180 \sim 240^\circ\text{C}$ 、Tダイ温度 240°C の条件で、Tダイを介して熔融押出を行った。押出した樹脂は、 75°C に温調した冷却用の鏡面ロール (クロムメッキ加工した表面粗度が 0.2 S のロール) と、平均粒度 $40 \mu\text{m}$ のアルミナを50部含有したシリコーンゴムロールとで挟み込み、厚さ $125 \mu\text{m}$ のアク

リル樹脂フィルムを製膜した。

【0277】

なお、実施例5のフィルムを用いた場合、印刷抜けがほとんど発生しなかった。

【0278】

〔実施例6〕

多層構造重合体 (I-1) 75部、熱可塑性重合体 (II-1) である MMA/MA 共重合体 (MMA/MA=99/1、還元粘度 $\eta_{sp}/c=0.06\text{ L/g}$) 25部、水酸基を含有する重合体 (V-1) 10部、配合剤として旭電化工業社製、商品名「アデカスタブ LA-31」2.1部、旭電化工業社製、商品名「アデカスタブ AO-50」0.1部、旭電化工業社製、商品名「アデカスタブ LA-57」0.3部を混合した混合物 [樹脂組成物 (IV-6)] を用いた以外は実施例1と同様にしてフィルムを製膜した。

【0279】

〔実施例7〕

熱可塑性樹脂フィルムとして ABS 樹脂 (UMG ABS 社製、商品名「ダイヤペット ABS SW7」) を用い、300mm巾の Tダイを取り付けた、400メッシュのスクリーンメッシュを設けた 40mmφ のノンベントスクリュウ型押出機 (L/D=26) を用いて、シリンダー温度 180℃~220℃、Tダイ温度 230℃ の条件で、Tダイを介して熔融押出を行った。押出した樹脂は、75℃ に温調した3本のポリッシングロールを介して、厚み 125μm の熱可塑性樹脂フィルムを製膜した。

【0280】

次に、実施例2で作製したアクリル樹脂フィルムに印刷を施し、この印刷済みのアクリル樹脂フィルムを上記の熱可塑性樹脂フィルムに、熱可塑性樹脂フィルム層と印刷層とが接するように、エンボスロールを介して熱ラミネーションして積層フィルムを得た。

【0281】

得られた積層フィルムを、アクリル樹脂フィルムがキャビティー側になるよう

に、真空引き機能を持つ金型内に配置し、140℃で1分間加熱した後、真空成形を行った。そして、不要部をトリミング後、1cm²四方の凹み（深さ1mm）がある射出成形金型内に真空成形した積層フィルムを金型の底（成形品の表面側）に配置した状態で、積層フィルムの熱可塑性樹脂フィルム側に基材となるABS樹脂（UMG ABS社製、商品名「ダイヤペットABSバルクサムTM25」）を射出成形し、インサート成形により積層成形品を得た。射出成形は、日本製鋼所社製、J85ELII型射出成形機を用い、シリンダー温度250℃、射出速度30%、射出圧力43%、金型温度60℃の条件で行った。

【0282】

〔比較例1〕

多層構造重合体（I-2）100部、水酸基を含有する重合体（V-1）を10部、配合剤として旭電化工業社製、商品名「LA-31」2.1部、旭電化工業社製、商品名「アデカスタブAO-50」0.1部、旭電化工業社製、商品名「アデカスタブLA-57」0.3部を混合した混合物〔樹脂組成物（IV-8）〕を用いた以外は実施例1と同様にしてフィルムを製膜した。

【0283】

〔比較例2〕

多層構造重合体（I-3）16部、熱可塑性重合体（II-1）84部、水酸基を含有する重合体（V-1）を10部、配合剤として旭電化工業社製、商品名「LA-31」2.1部、旭電化工業社製、商品名「アデカスタブAO-50」0.1部、旭電化工業社製、商品名「アデカスタブLA-57」0.3部、旭電化工業社製、商品名「アデカスタブ260」0.4部を混合した混合物〔樹脂組成物（IV-9）〕を用いた以外は実施例1と同様にしてフィルムを製膜した。

【0284】

実施例1～7および比較例1～2の樹脂組成物（IV）〔樹脂組成物（IV-1～9）〕の組成（多層構造重合体（I-1）、（I-2）、（I-3）、熱可塑性重合体（II-1）の添加量）とゲル含有率とを表1に示す。

【0285】

【表 1】

表 1

	多層構造重合体 I-1 添加量(部)	多層構造重合体 I-2 添加量(部)	多層構造重合体 I-3 添加量(部)	熱可塑性重合体 II-1 添加量(部)	樹脂組成物IV のゲル含有率 (%)
実施例 1	100	—	—	—	64
実施例 2	90	—	—	10	57
実施例 3	75	—	—	25	48
実施例 4	90	—	—	10	58
実施例 5	90	—	—	10	57
実施例 6	75	—	—	25	48
実施例 7	90	—	—	10	57
比較例 1	—	100	—	—	54
比較例 2	—	—	16	84	13

【0286】

実施例 1～7 および比較例 1～2 において得られたアクリル樹脂フィルムおよび成形品の評価結果を表 2 に示す。


【0287】

【表2】

表2	アクリル樹脂フィルム評価結果										成形品評価結果				
	鉛筆 硬度	60°表面 光沢度	歪価(%)			HDT (°C)	鉛筆 硬度	耐 擦傷性	耐成形白化性		耐熱 老化性 試験	耐 芳香剤 性試験			
			引張 試験前	引張 試験後	歪価差				白化	割れ					
実施例1	HB	18	50	51	1	83	HB	△	○	○	○	○			
実施例2	F	22	38	41	3	87	F	○	○	○	○	○			
実施例3	H	29	29	40	11	90	H	○	○	○	○	○			
実施例4	F	19	45	48	3	87	F	○	○	○	○	○			
実施例5	F	9	77	79	2	87	F	○	○	○	○	○			
実施例6	H	29	29	40	11	90	H	○	○	○	○	×			
実施例7	F	22	38	41	3	87	F	○	○	○	○	○			
比較例1	4B	17	54	57	3	79	4B	×	○	○	×	×			
比較例2	2H	20	43	98	55	100	2H	○	×	×	○	×			

【0288】

実施例1～7のアクリル樹脂フィルムは、耐成形白化性に優れ、表面硬度、耐熱性および艶消し性にも優れていた。また、実施例1～7のアクリル樹脂フィル



ムは、その他の物性にも優れていた。

【0289】

【発明の効果】

本発明によれば、インサート成形またはインモールド成形を施した時に成形品が白化せず、しかも、車輛用途に用いることができる表面硬度、耐熱性および艶消し性を有するアクリル樹脂フィルム、および、これを基材に積層した積層成形品を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インサート成形またはインモールド成形を施した時に成形品が白化せず、しかも、車輛用途に用いることができる表面硬度、耐熱性および艶消し性を有するアクリル樹脂フィルム、および、これを基材に積層した積層成形品を提供する。

【解決手段】 本発明のアクリル樹脂フィルムは、巾20mmの試験片を初期のチャック間距離25mm、速度50mm/min、温度23℃の条件で、終点のチャック間距離33mmとなるように引張試験を行った後の試験片のJIS K 7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値と、前記引張試験前の試験片のJIS K 7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値との差が30%以下であり、JIS K 5400に基づき測定した鉛筆硬度が2B以上であり、少なくとも片面の60°表面光沢度が100%以下である。

【選択図】 なし

特願 2003-069915

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006035]

1. 変更年月日

1998年 4月23日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目6番41号

氏 名

三菱レイヨン株式会社